



División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

**Síntesis de hidrotalcitas calcinadas Cu/Al y su
Evaluación Catalítica en la Obtención de Triazol-
Dihidropirimidinonas (T-DHPM)**

Tesis que para obtener el grado de Maestra en Ciencias e
Ingeniería de Materiales presenta

IQP. Itzel Guadalupe López Álvarez

Asesores

Dr. Guillermo E. Negrón Silva
Dra. Deyanira Ángeles Beltrán

Ciudad de México, Julio 2017

ÍNDICE

FIGURAS	6
ESQUEMAS.....	9
TABLAS	10
AGRADECIMIENTOS	12
RESUMEN	13
1.- INTRODUCCIÓN.....	14
2.- ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE	17
2.1 HIDROTALCITAS	18
2.2 APLICACIONES DE LAS HIDROTALCITAS	21
2.3 REACCIONES MULTICOMPONENTES	23
2.4 TRIAZOLES.....	25
2.5 PUBLICACIONES PREVIAS	28
2.6 CORROSIÓN.....	29
2.6.1 ACERO	29
2.6.2 MÉTODOS DE PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN	30
2.7 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN	30
2.7.1 INHIBIDORES ORGÁNICOS DE LA CORROSIÓN	31
2.7.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	32
2.7.3 ANÁLISIS MEDIANTE CIRCUITOS ELÉCTRICOS EQUIVALENTES.....	33
HIPÓTESIS.....	34
OBJETIVOS	34
OBJETIVO GENERAL	34
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
3.1 SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS	36
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS HIDROTALCITAS	38
3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	38
3.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO (TGA).....	38
3.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	38

3.2.4 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO (BET)	38
3.2.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR).....	38
3.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LA HIDROTALCITA Cu/AL SECA Y CALCINADA.....	39
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS	40
3.5 RECUPERACIÓN Y REACTIVACIÓN DE LA HIDROTALCITA CALCINADA	40
3.6 EVALUACIÓN DE LOS T-DHPM COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN	41
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	43
4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	47
4.3 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X CARACTERÍSTICOS (EDS)	49
4.4 ADSORCIÓN DE NITRÓGENO (BET)	51
4.5 ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO (TGA)	52
4.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR).....	53
4.7 EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	55
4.8 RECUPERACIÓN Y REACTIVACIÓN DE LA HIDROTALCITA CALCINADA	57
4.8 EVALUACIÓN CATALÍTICA EN UN SEGUNDO CICLO DE REACCIÓN	60
4.9 EVALUACIÓN DE LA INHIBICIÓN A LA CORROSIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS T-DHPM EN EL ACERO API 5L X70 EN CONDICIONES ÁCIDAS	61
5.- CONCLUSIONES.....	63
ANEXOS	65
ANEXO 1	66
T-DHPMA.....	66
SÍNTESIS	66
ESPECTRO DE RMN DE ^1H	66
ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C NMR.....	67
ESPECTRO DE INFRARROJO (IR).....	67
T-DHPMB	68
SÍNTESIS	68
ESPECTRO DE RMN DE ^1H	68
ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C NMR.....	69
ESPECTRO DE INFRARROJO (IR).....	69
T-DHPMC.....	70
SÍNTESIS	70
ESPECTRO DE RMN DE ^1H	70
ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C NMR.....	71
ESPECTRO DE INFRARROJO (IR).....	71
T-DHPMD.....	72
SÍNTESIS	72
ESPECTRO DE RMN DE ^1H	72

ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C NMR.....	73
ESPECTRO DE INFRARROJO (IR).....	73
T-DHPMe	74
SÍNTESIS	74
ESPECTRO DE RMN DE ^1H	74
ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C NMR.....	75
ESPECTRO DE INFRARROJO (IR).....	75
 ANEXO 2	 76
 TRABAJO PRESENTADO EN EL 51°CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA-35° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN QUÍMICA	 76
TRABAJO PRESENTADO EN EL III SIMPOSIO DE NANOTECNOLOGÍA Y CALIDAD AMBIENTAL Y III COLOQUIO DEL POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA	77
 BIBLIOGRAFIA	 78

FIGURAS

Figura 1. Estructura de la hidrotalcita.	19
Figura 2. Formula general de los compuestos con estructura tipo hidrotalcita.	20
Figura 3. Efecto memoria en las hidrotalcitas.	22
Figura 4. Reacción divergente de 1 componente, y reacciones convergentes de dos y seis componentes.	24
Figura 5. El 1,2,3-triazol presente en compuestos con actividad biológica.	27
Figura 6. Esquema de la perturbación utilizada en la técnica de EIS, el tipo de respuesta y las representaciones gráficas.	32
Figura 7. Representación del sistema de reacción para la síntesis de las hidrotalcitas por coprecipitación.	36
Figura 8. Difractograma de la hidrotalcita seca HT-I01.	43
Figura 9. Difractograma de la hidrotalcita seca HT-I02.	44
Figura 10. Difractograma de la hidrotalcita seca HT-I03.	45
Figura 11. Difractograma de la hidrotalcita seca HT-I04.	45
Figura 12. Difractograma de la hidrotalcita calcinada HTC-I04.	46
Figura 13. Micrografía de la hidrotalcita seca HT-I04 a 5.00KX.	47

Figura 14. Micrografía de la hidrotalcita calcinada HTC-I04 a 5.00KX.	48
Figura 15. Espectro de EDS de la hidrotalcita seca HT-I04.	49
Figura 16. Espectro de EDS de la hidrotalcita calcinada HTC-I04.	50
Figura 17. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la hidrotalcita seca HT-I04.	51
Figura 18. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la hidrotalcita calcinada HTC-I04.	52
Figura 19. Termograma de la hidrotalcita seca HT-I04.	53
Figura 20. Espectro de Infrarrojo de la hidrotalcita seca HT-I04.	54
Figura 21. Espectro de infrarrojo de la hidrotalcita calcinada HTC-I04.	54
Figura 22. Difractogramas de la hidrotalcita calcinada HTC-I04 (rojo) y la hidrotalcita recuperada y reactivada HTR-I04 (azul.)	57
Figura 23. Difractograma de la hidrotalcita recuperada y reactivada HTR-I04.	58
Figura 24. Micrografía a 10KX de la hidrotalcita recuperada y reactivada HTR-I04.	58
Figura 25. Espectro de EDS de la hidrotalcita recuperada y reactivada HTR-I04.	59

Figura 26. Circuito eléctrico equivalente. Donde R_s es la resistencia a la solución, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga y Q que es un elemento de fase constante. 61

Figura 27. Variación de la eficiencia de inhibición en función de la concentración en el acero API 5L X52 inmerso en 1M de HCl. 62

ESQUEMAS

Esquema 1. Reacción de Biginelli.	24
Esquema 2. Reacción de Huisgen.	25
Esquema 3. Reacción de Huisgen catalizada por Cu(I). (Reacción de Meldal).	26
Esquema 4. Reacción de Sharpless.	26
Esquema 5. Reacción de Fokin.	27
Esquema 6. Síntesis de 4-(pro-2-iloxi) benzaldehído.	39
Esquema 7. Síntesis de Etil 6-metil-2-oxo-4-(4-(prop-2-iniloxi) fenil)-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-carboxilato (6).	39
Esquema 8. Síntesis de los T-DHPM.	40

TABLAS

Tabla 1. Composición química del Acero API-5L-X52.	28
Tabla 2. Composición química del Acero API-5L-X70.	29
Tabla 3. Composición semicuantitativa elemental de la hidrotalcita seca HT-I04.	49
Tabla 4. Composición semicuantitativa elemental de la hidrotalcita calcinada HTC-I04.	50
Tabla 5. Propiedades texturales de la hidrotalcita seca y calcinada.	52
Tabla 6. Reacción de cicloadición multicomponentes catalizada por la hidrotalcita seca y calcinada Cu/Al	55
Tabla 7. Reacción de cicloadición multicomponentes con Halogenuros de Bencilo.	56
Tabla 8. Composición de la muestra de hidrotalcita recuperada y reactivada HTR-I04.	59
Tabla 9. Reacción de cicloadición multicomponentes catalizada con la hidrotalcita recuperada y reactivada HTR-I04.	60
Tabla 10. Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas de inhibición.	61

Este trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Química de Materiales del Área de Química del Departamento de Ciencia Básicas, en el Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales, del Área Ingeniería de Materiales del Departamento de Materiales de la UAM-A, con recursos provenientes del proyecto CONACyT 181448, del proyecto Divisional CB010-13 UAM-A y de la beca de maestría

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Deyanira Ángeles Beltrán gracias por el apoyo brindado a lo largo de este trayecto, por su asesoría y sus enseñanzas científicas, teóricas y técnicas, y por ser un motor para mi propio crecimiento profesional a través de su ejemplo y sus consejos. Gracias por el tiempo que ha invertido en mí, por la confianza, tolerancia y paciencia a lo largo de los tropiezos que se encuentran en todo camino; por enseñarme que la excelencia consiste en dar siempre el máximo, que el principal punto de referencia debe ser uno mismo, que el valor de las cosas está en función del esfuerzo y tiempo invertido en ellas.

Al Dr. Guillermo E. Negrón Silva le agradezco sinceramente su asesoría, sus acertados consejos y sugerencias, su disposición de apoyarme. Gracias por establecer siempre un alto nivel de exigencia, enseñándome así a dar continuamente mi mayor esfuerzo en mis actividades.

Agradezco a la Dra. Araceli Espinoza Vázquez, al Dr. Eduardo Terres y a la Dra. Leticia Lomas por aceptar revisar la presente tesis y formar parte del jurado calificador.

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales, permitiéndome así avanzar en mi formación profesional.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, un espacio que me ha abierto las puertas y me ha ayudado a crecer en mi formación profesional y personal a lo largo de estos casi tres años, a los Laboratorios Divisionales de Difracción de Rayos X y de Microscopía Electrónica de Barrido.

A mis padres Covadonga Álvarez Islas y Francisco López Trejo, por apoyarme en cada momento, por guiarme a través del camino de la vida les agradezco por todo el amor y apoyo incondicional que me han dado y el cual me ha ayudado a ser la persona que soy, ambos han sido la base que me ha hecho cada vez más fuerte y me ha hecho alcanzar mis metas. **Los amo y les dedico este trabajo.**

A mi hermano Elesvan, espero ser un ejemplo para ti y que te sientas orgulloso de mi, te amo.

RESUMEN

Se sintetizaron materiales tipo hidrotalcita de cobre y aluminio con relaciones molares Cu:Al 1:1 y 3:1, las hidrotalcitas fueron sometidas a tratamiento térmico para obtener la hidrotalcita calcinada (correspondiente al óxido mixto CuAl(O). La hidrotalcita seca y calcinada fue caracterizada por las técnicas de difracción de rayos X, análisis térmico gravimétrico, microscopia electrónica de barrido, espectroscopía de rayos X característicos, adsorción de nitrógeno y espectroscopia de infrarrojo.

La hidrotalcita seca y calcinada, se utilizó como catalizador heterogéneo en la obtención de compuestos orgánicos del tipo Triazol-Dihidropirimidinona (T-DHPM); dichos compuestos se obtuvieron siguiendo una metodología de tres pasos: (i) se llevó a cabo una reacción de propargilación del producto comercial *p*-hidroxibenzaldehído; (ii) después el producto propargilado se hizo reaccionar con acetoacetato de etilo y urea en una reacción de tres componentes (Reacción multicomponentes, MCR) tipo Biginelli obteniendo la dihidropirimidinona correspondiente; (iii) por último la dihidropirimidinona se hizo reaccionar con azida de sodio y haluros de bencilo (Reacción MCR de tres componentes tipo CuAAC) promovida por la hidrotalcita, en presencia de ascorbato de sodio, como agente reductor, para finalmente obtener los compuestos Triazol-Dihidropirimidinona. Los compuestos orgánicos T-DHPM fueron identificados por espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C ; y espectroscopia de masas de alta resolución.

Se evaluaron los compuestos orgánicos T-DHPM como inhibidores de corrosión del acero PI 5L X70 inmerso en una solución de HCl 1M, utilizando la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) obteniendo valores de eficiencia de inhibición de 90% a una concentración de 50 ppm de los Triazole-Dihidropirrimidinonas.

1

INTRODUCCIÓN

El término catálisis fue propuesto por Berzelius en el año de 1835 mientras intentaba describir la fuerza que dirigía una reacción química en presencia de ciertas sustancias que aparentemente no formaban parte de ella. Años después, en 1902, Ostwald definió un catalizador como toda sustancia que altera la velocidad de una reacción química, sin aparecer en los productos finales. En la actualidad se considera como catalizador la sustancia que acelera u orienta una reacción química. La definición de catalizador, según la IUPAC, es: “sustancia que modifica la Velocidad de una reacción sin modificar la variación de energía libre de Gibbs global de la Misma”. ^[1]

Los catalizadores han desempeñado un papel muy importante en el mercado mundial, con aplicaciones principalmente en la refinación de petróleo, y la producción de sustancias químicas en general. La catálisis corresponde al estudio y uso de catalizadores en procesos catalíticos; cuando el catalizador se encuentra en la misma fase que el reactivo se refiere a la catálisis homogénea, mientras que la catálisis heterogénea se refiere a sistemas de reacción catalizados por una sustancia en fase diferente a la del conjunto de especies reaccionantes; por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos están en fase líquida o gaseosa. ^[2] Una meta ampliamente buscada, es lograr el reemplazo de los catalizadores homogéneos empleados en numerosos procesos industriales por catalizadores heterogéneos, por ser más amigables con el ambiente y más fáciles de manejar.

Los hidróxidos dobles laminares (Layered Double Hydroxides, LDH), también conocidos como compuestos tipo hidrotalcita (Hydrotalcite Like Compounds, HLC), constituyen una familia de materiales que han recibido gran atención en las últimas décadas gracias a su gran variedad de posibles aplicaciones en diversos campos como la catálisis, remediación ambiental, industria, medicina, industria farmacéutica, procesos bioquímicos, entre otros. Estos materiales se caracterizan por presentar propiedades básicas (sobre todo después de la calcinación). Los estudios en este tipo de materiales fueron inicialmente mineralógicos, y su aplicación en catálisis fue descubierta muchos años después. En este sentido han sido empleados en la síntesis de compuestos con interés médico, biológico e industrial.

El presente trabajo demuestra la aplicación de la hidrotalcita como catalizador heterogéneo en una reacción “Click”, CuAAC multicomponente, que permitió la síntesis de compuestos orgánicos constituidos por los heterociclos dihidropirimidinonas y triazol presentes en varias moléculas con actividad biológica y/o inhibidores de la corrosión acida de aceros.

2

ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

2.1 Hidrotalcitas

El mineral Hidrotalcita fue descubierto originalmente en Snarum, Noruega por Hostetter en 1842. ^[3] En 1840 se descubrió también un mineral al que se le dio el nombre de Piroaurita, por su semejanza con el oro al ser calentado, identificado como un hidroxicarbonato de magnesio y hierro. Fue hasta más tarde que se reconoció que la hidrotalcita y la piroaurita tienen la misma estructura, así como otros minerales que contienen distintos elementos, tales como la takovita, que contiene níquel y aluminio.

En 1915, E. Manasse presentó la primera fórmula exacta de la hidrotalcita y de otros minerales isomórficos: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. ^[4] Manasse demostró que la estructura de la hidrotalcita era análoga a la piroaurita con presencia de aluminio. Feitknecht, en 1942, reportó la formación de estos minerales mediante la adición de una base a una solución que contenía iones divalentes (M^{2+}) y trivalentes (M^{3+}). Sin embargo, consideró erróneamente a la hidrotalcita como un mineral de doble lámina en la cual se alternaban láminas de hidróxido de magnesio con láminas de hidróxido de aluminio. ^[5, 6] Finalmente, durante 1967, algunos grupos de investigación identificaron correctamente a la estructura laminar como aquella que contenía ambos tipos de iones metálicos. ^[7, 8, 9, 10, 11] Dado que los patrones de difracción de rayos X de muchas de las arcillas aniónicas son similares al mineral natural conocido como hidrotalcita, es común que sean llamados compuestos tipo hidrotalcita (Hydrotalcite Like Compounds, HLC). De hecho, los términos: “arcillas aniónicas”, “hidróxidos metálicos mixtos”, “compuestos tipo hidrotalcita (HT)” e “Hidróxidos Dobles Laminares (Layered Double Hydroxides, LDH)” se encuentran muy relacionados, y se utilizan indistintamente, para el presente trabajo se utilizará el término Hidrotalcita (HT).

Las hidrotalcitas tienen una estructura similar a la de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, donde el Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Dichos octaedros se unen por las orillas formando láminas infinitas, las cuales están apiladas y se mantienen unidas entre sí por puentes de hidrógeno. Una estructura del tipo hidrotalcita se forma cuando una fracción de los cationes divalentes es reemplazada, isomórficamente, por

cationes trivalentes de radio iónico similar al del Mg^{2+} , de manera tal que las láminas adquieren una carga positiva. Dicha carga es compensada por aniones que se sitúan en la región interlaminar, junto con moléculas de agua de hidratación. ^[12] (Figura 1)

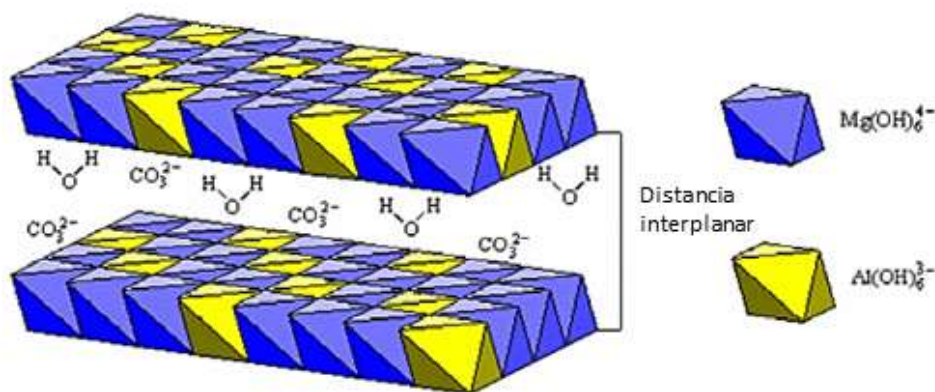


Figura 1. Estructura de la hidrotalcita.

Es posible preparar una amplia variedad de compuestos con la estructura de la hidrotalcita, estos se representan por la fórmula general: $[\text{M}^{\text{II}}_{(1-x)} \text{M}^{\text{III}}_x (\text{OH})_2] \text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, que se explica a detalle en la Figura 2.

Tanto el anión interlaminar como los cationes típicos de las hidrotalcitas Mg^{2+} y Al^{3+} pueden sustituirse por otros cationes para dar un gran número de sólidos con propiedades distintas y aplicaciones específicas. La sustitución de los cationes se relaciona con su tamaño iónico y la estructura laminar, cuya flexibilidad permite la sustitución de cationes trivalentes, divalentes y monovalentes en los huecos octaédricos cuyos radios iónicos varían entre $0,53 \text{ \AA}$ (Al^{3+}) y $0,99 \text{ \AA}$ (In^{3+}).

Los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} pueden sustituir hasta un 45% de los iones Mg^{2+} , aunque todos los cationes divalentes que presenten un radio iónico similar al del Mg^{2+} pueden acomodarse en los sitios octaédricos de la estructura tipo brucita, existen cationes que a pesar de tener un radio iónico adecuado no precipitan en forma de hidrotalcita y lo hacen de manera diferente, como por ejemplo el cobre que lo hace en forma de *malaquita* $[\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_3]$. Esto se debe a que esta estructura octaédrica distorsionada es energéticamente más favorable (efecto Jahn Teller). ^[13]

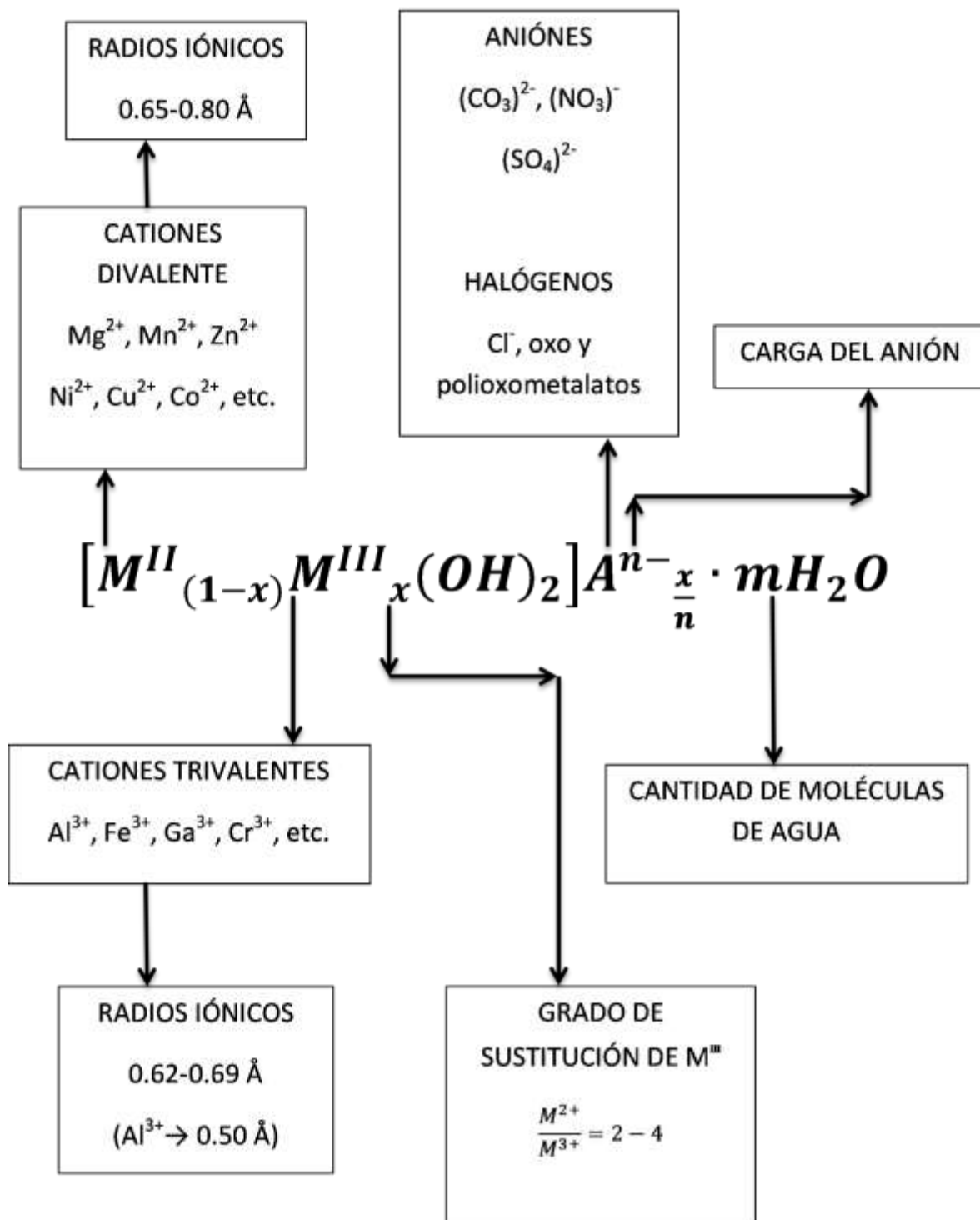


Figura 2. Fórmula general de los compuestos con estructura tipo hidrotalcita.

Las hidrotalcitas Cu/Al se han sintetizado por descomposición de complejos amoniacales de cobre con γ -Al₂O₃ o por precipitación con carbonato de sodio y nitrato de cobre II. Por esta última técnica la calcinación de Na₂Al₂(CO₃)₂•2.9H₂O produce NaAlO₂ que compite con la formación de CuAl₂O₄.^[14] De acuerdo con Reichle^[15], las hidrotalcitas Cu/Al solo pueden sintetizarse usando soluciones acuosas de bicarbonato, debido al valor elevado de su pH, así el cobre precipita como carbonato hidróxido de cobre (malaquita), de esta manera, las hidrotalcitas Cu-Al-CO₃ son siempre óxidos mixtos con la fase malaquita.^[16]

Los compuestos tipo hidrotalcita poseen carácter básico y propiedades de intercambio aniónico que las hacen útiles en múltiples reacciones de transformación y síntesis orgánica como por ejemplo en las reacciones de condensación aldólica y cianoetilación de alcoholes.^[17]

2.2 Aplicaciones de las Hidrotalcitas

Existe una gran diversidad de posibles aplicaciones de las hidrotalcitas, que se pueden agrupar de manera general diversas categorías, de las cuales las más sobresalientes son: catálisis y soporte de catalizador. A continuación, se describe brevemente cada una de ellas.

Las hidrotalcitas se han usado ampliamente en reacciones de oxidación debido a su habilidad para catalizar reacciones utilizando oxidantes relativamente baratos y no-contaminantes, tales como peróxidos o el oxígeno mismo. Éstas incluyen reacciones de hidroxilación, oxidación de grupos alquilo a carbonilo, oxidación de alcoholes a carbonilos, oxidación de cetonas a ésteres, epoxidación, reacciones de adición aldólica, sustitución de haluros, formación de disulfuros a partir de tioles, oxidación de fenoles, reacciones de alquilación, fotocatalisis, etc.^[18, 19, 20, 21]

Cuando una hidrotalcita es calcinada, progresivamente sufre la pérdida de moléculas de agua fisisorbida, después el agua interlamilar, posteriormente ocurre la deshidroxilación de las láminas, y los aniones de compensación de carga son expulsados. La temperatura a la

cual ocurrirá cada uno de estos fenómenos dependerá de la composición química del material. Sin embargo, generalmente a temperaturas superiores a los 450 °C, la estructura laminar se colapsa, y se obtiene una solución sólida del tipo óxido mixto. Los óxidos mixtos obtenidos por calcinación de una hidrotalcita generalmente presentan áreas específicas elevadas ($100 - 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), propiedades básicas, dispersión uniforme y térmicamente estable de los componentes y efectos sinérgicos entre los elementos metálicos. ^[18]

Se ha encontrado aplicación de los productos de calcinación de las hidrotalcitas en reacciones de: hidrogenación de fenoles, reducción de compuestos nitrados, deshidrogenación de alcanos, alquilación, acilación, cianoetilación, apertura de anillos epóxicos, adición de Michael, oxidación de azufre, síntesis de metilamina, reducción Meerwein-Ponndorf-Verley, etc. ^[18, 20, 21, 22]

Las hidrotalcitas tienen además la habilidad de recuperar su estructura laminar original al entrar en contacto con un anión en solución acuosa, solo agua, o inclusive con humedad del ambiente. Esta propiedad se conoce como efecto memoria (Figura 3), y se ha aprovechado para otorgarles a las hidrotalcitas distintas propiedades, generalmente mediante la intercalación de aniones diferentes de los originales. ^[20] La reconstrucción de una hidrotalcita, ya sea en medio acuoso o en una corriente gaseosa saturada de humedad, en ausencia de carbonatos y otros aniones, origina la incorporación de grupos OH^- como aniones de compensación de carga. Estos actúan como sitios básicos de Brønsted, y son capaces de catalizar efectivamente reacciones orgánicas para la síntesis de compuestos de interés farmacéutico y de química fina, como son las reacciones de condensación aldólica ^[22] y cianoetilación de alcoholes ^[23].



Figura 3. Efecto memoria en las hidrotalcitas.

Asimismo, los derivados de la calcinación de las hidrotalcitas a menudo se utilizan como soportes catalíticos. Debido a la flexibilidad de composiciones (naturaleza y relaciones de cationes) y la buena dispersión de los cationes metálicos, la fuerza básica de los óxidos mixtos puede ajustarse finamente. ^[24, 25] En consecuencia, la actividad y selectividad de los componentes activos pueden controlarse, por lo menos en cierto grado, para cumplir los requerimientos de reacciones catalíticas específicas.

Las hidrotalcitas Cu/Al, se han utilizado exitosamente en la adsorción de CO₂ ^[26], oxidación de estireno ^[27] y de fenol ^[28], adición aza-Michael de aminas a compuestos α,β -insaturados ^[29], síntesis de 1,2-propanodiol mediante hidrogenólisis de glicerol ^[30], oxidación de clorofenoles ^[31], producción de agua por desplazamiento agua-gas ^[32], entre muchas otras aplicaciones.

En su calidad de soportes catalíticos, las hidrotalcitas se han utilizado en reacciones de: hidrogenación e hidrodesulfuración, polimerización de etileno, producción de gas de síntesis, reacciones Fischer-Tropsch, reformado en fase vapor de metanol, eliminación de iones CN⁻, deshidrociclización, reacciones de Wittig y de Heck, entre otras. ^[19, 29, 33, 34] La actividad catalítica y selectividad de estos catalizadores está determinada por su composición química (naturaleza de cationes, relación M²⁺/M³⁺ y aniones), procesos de activación (secado, calcinación, oxidación/reducción y/o reconstrucción), así como las condiciones de reacción (temperatura, presión, atmósfera y solvente).

2.3 Reacciones Multicomponentes

Las Reacciones Multicomponentes o MCRs, por sus siglas en inglés Multi-Component Reactions, son reacciones convergentes, en las cuales tres o más materiales de partida reaccionan para formar un producto, donde básicamente todos o la mayoría de los átomos contribuyen al producto recién formado. (Figura 4). En una MCR, un producto se ensambla de acuerdo con una cascada de reacciones químicas elementales. Por lo tanto, existe una red de equilibrios de reacción, que finalmente fluyen hacia una etapa irreversible

que genera el producto final. El principal desafío de llevar a cabo una MCR, es encontrar las condiciones óptimas de reacción, de tal manera que la red de reacciones pre-equilibradas canalice hacia el producto principal y no hacia productos secundarios. El resultado depende claramente de las condiciones de reacción: disolvente, temperatura, catalizador, concentración, tipo de materiales de partida y grupos funcionales.^[35]

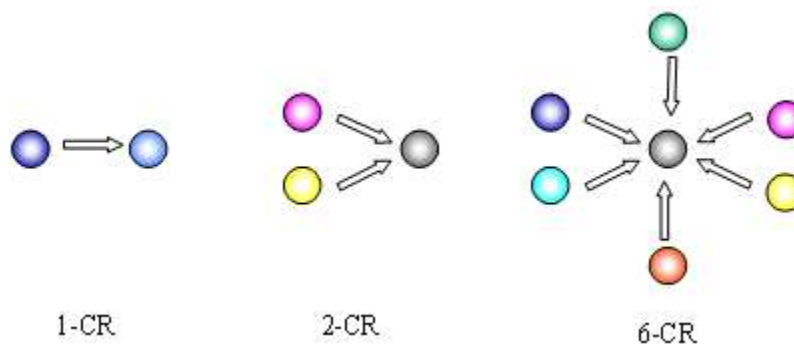
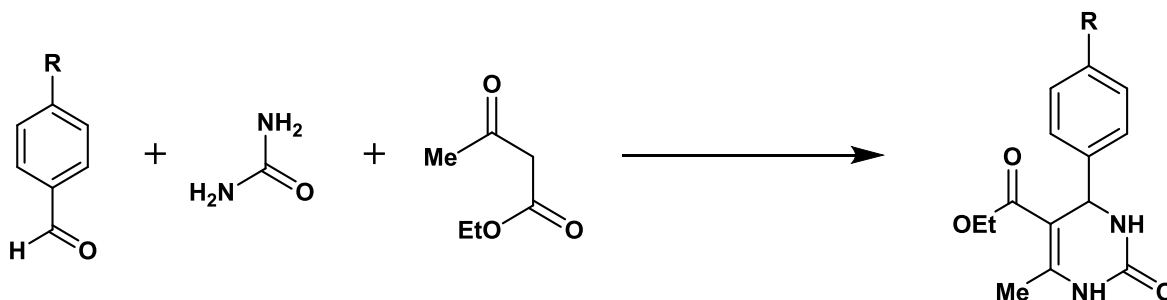


Figura 4. Reacción divergente de 1 componente, y reacciones convergentes de dos y seis componentes.

Las reacciones multicomponentes ofrecen ventajas como la selectividad, convergencia sintética, simplicidad, versatilidad, tiempo y costo sobre las reacciones químicas convencionales^[36, 37, 38, 39], una ventaja importante de las MCRs es su versatilidad estructural, que se logra al variar uno o todos los componentes.

En 1891 Pietro Biginelli reportó la síntesis de 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-ona (DHPM), a partir de la condensación de tres componentes: un aldehído aromático, urea y acetoacetato de etilo (Esquema 1). Esta reacción ha resurgido principalmente dadas las propiedades farmacológicas atribuidas al heterociclo^[40].



Esquema 1. Reacción de Biginelli.

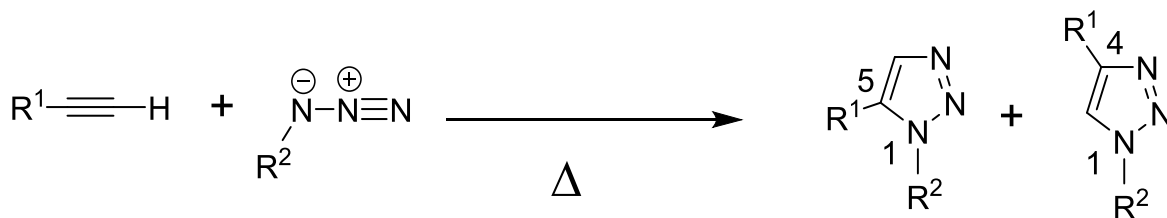
Los aldehídos más empleados en esta reacción son los aldehídos aromáticos; también se han empleado aldehídos alifáticos, aldehídos derivados de carbohidratos y aldehídos heterocíclicos derivados del furano y tiofeno, entre otros ^[41]. Generalmente se utilizan acetoacetatos de alquilo para esta reacción, sin embargo, también pueden usarse otros tipos de compuestos 1,3-dicarbonílicos.

Se han empleado diferentes catalizadores en la reacción de Biginelli que han contribuido a mejorar el rendimiento y a reducir el tiempo de reacción. Comúnmente, la reacción de Biginelli se lleva a cabo en etanol o metanol en presencia de ácidos de Brønsted fuertes como el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico; otro ácido de Brønsted empleado es el ácido *p*-toluensulfónico (TsOH) ^[42]. También se ha recurrido al uso de ácidos de Lewis como Yb(OTf)₃ ^[43] y Cu(OTf)₂ ^[44], entre otros. Otros catalizadores son las sales de amonio y materiales ácidos (montmorillonita, sulfato de circonia (ZrO₂/SO₄²⁻), zeolita) ^[45, 46, 47].

Los compuestos de Biginelli presentan diversas actividades farmacológicas, que los hacen útiles como agentes antihipertensivos, antitumorales, antibacterianos, antiinflamatorios y anti-VIH. ^[48, 49, 50]

2.4 Triazoles

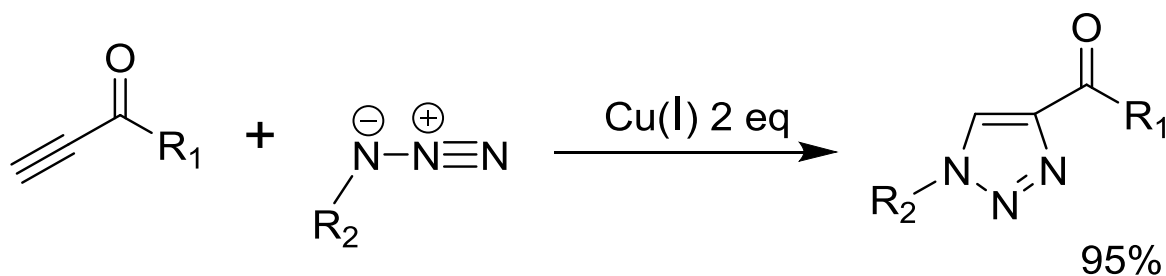
El 1*H* 1,2,3-triazol es un heterociclo aromático de 5 miembros, constituido por 3 átomos de nitrógeno y dos átomos de carbono. La síntesis de 1,2,3-triazoles se lleva a cabo por una reacción de cicloadición entre azidas y alquinos terminales, conocida como la reacción de Huisgen. Los productos de esta reacción son dos regioisómeros del 1,2,3-triazol, conocidos como el regioisómero 1,4 y el regioisómero 1,5 (Esquema 2). ^[51]



Esquema 2. Reacción de Huisgen.

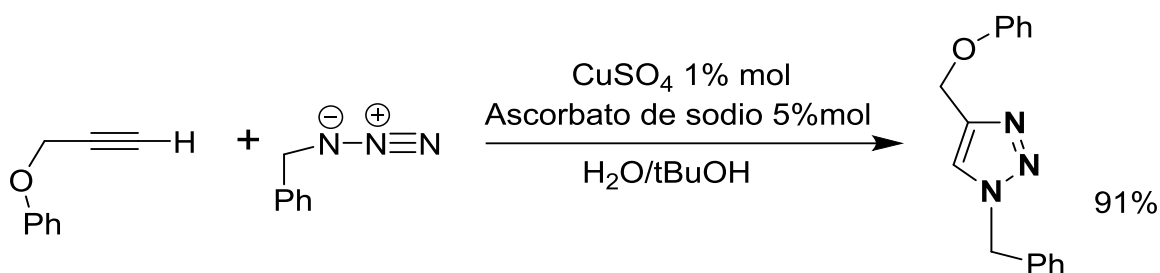
La química “Click” es un término introducido en 2001 por K. B. Sharpless y colaboradores ^[52] para describir un grupo de reacciones útiles para la generación rápida de compuestos con una estructura deseada en condiciones simples de reacción, rendimientos altos, selectividad alta, economía atómica, uso de disolventes amigables con el ambiente, generación de subproductos inofensivos y aislamientos simples del producto.

La 1,3-cicloadición alquino-azida catalizada por cobre (CuAAC), fueron reportadas simultáneamente y de manera independiente por los grupos de Meldal ^[52] (Esquema 3), en Dinamarca y Sharpless ^[53] en Estados Unidos, en el año 2002, lo que permite obtener de manera regioselectiva 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos bajo condiciones suaves.



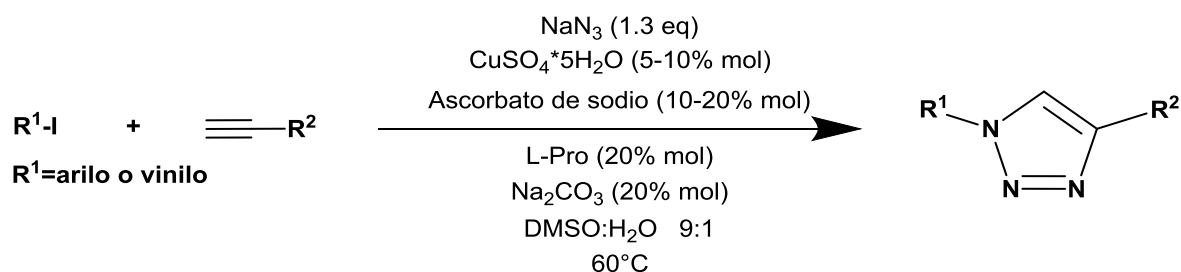
Esquema 3. Reacción de Huisgen catalizada por Cu(I). (Reacción de Meldal).

Sharpless y colaboradores ^[54] reportaron el uso de sales de Cu (II) con un agente reductor como el ascorbato de sodio, describiendo el regio isómero 1,4 como único producto. Esquema 4



Esquema 4. Reacción de Sharpless.

Actualmente, la reacción de cicloadición azida-alquino CuAAC catalizada por cobre (I) es una poderosa y versátil estrategia para la síntesis de 1, 2, 3-triazoles. Con base en ello, Fokin y colaboradores ^[55] reportaron en el 2004 la síntesis regioselectiva de 1, 2, 3-triazoles 1,4, mediante una reacción de tres componentes (MCR), generando *in situ* la azida orgánica por la reacción de la azida de sodio con un haluro alifático o aromático, Esquema 5.



Esquema 5. Reacción de Fokin.

El 1,2,3-triazol está presente en diversos compuestos con actividad biológica ^[20,56] tales como anti fúngicos ^[57], anticancerígenos ^[58] y antivirales ^[59]. (Figura 5)



Figura 5. El 1,2,3-triazol presente en compuestos con actividad biológica.

2.5 Publicaciones Previas

En el Laboratorio de Química de Materiales del Área de Química del Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, se ha trabajado en la síntesis y evaluación de hidrotalcitas como catalizadores heterogéneos en reacciones de transformación y síntesis orgánica ^[60-67]; así como, en la síntesis de 1,2,3-triazoles mono y ditriazoles derivados de uracilo y timina ^[68, 69, 70] y monotriazoles derivados de 2-mercap-tobenzimidazol ^[71], mediante reacciones de cicloadición dipolares en condiciones de catálisis homogénea, los cuales demostraron ser inhibidores de la corrosión ácida de aceros. También se demostró que las dihidropirimidinonas son eficientes inhibidores de la corrosión ácida del acero API 5L X52 ^[72].

Tabla 1. Composición química del Acero API-5L-X52.

<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Ca</i>
0.14	0.027	0.01	0.09	0.89	0.019	0.001	0.06	0.001	0.007
<i>Si**</i>	<i>Al**</i>	<i>Cu**</i>	<i>C*</i>	<i>Mn**</i>	<i>Nb</i>	<i>S*</i>	<i>Ti</i>	<i>Ni**</i>	<i>V</i>
0.15	0.034	0.011	0.083	0.073	0.007	0.0021	0.0021	0.0131	0.06

*Método gasométrico

**Espectrofotometría de absorción atómica de llama

2.6 Corrosión

Se denomina corrosión al ataque destructivo que sufre un material, generalmente metálico, por reacción química o electroquímica con su medio ambiente (atmósfera, suelo, agua, etc.). La reacción que se produce en el fenómeno de la corrosión depende de la naturaleza química del entorno y de la concentración efectiva de las especies reactivas. El efecto de la corrosión es una alteración de las propiedades de los materiales afectados, que puede venir acompañada de una pérdida de material. En los materiales metálicos el proceso de corrosión es normalmente electroquímico, es decir, una reacción química en la cual hay una transferencia de electrones de una especie a otra. ^[73]

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. La corrosión es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica (reacción de oxidación, disolución del metal), una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que este tipo de corrosión pueda existir es necesaria la existencia de contacto eléctrico entre la zona anódica y la catódica). ^[74]

2.6.1 Acero

Nombre que se da a una aleación de hierro con una cantidad de carbono variable entre el 0,03% y el 1,76% en peso de su composición.

El sistema de aleaciones binario más importante es el hierro-carbono. Los aceros y fundiciones son aleaciones de hierro-carbono. Según el contenido de carbono comprende tres grandes grupos:

1. Hierro, en el cual el contenido en peso de carbono es inferior al 0.008%.
2. Acero: la aleación de Fe-C tiene un contenido en peso de carbono mayor al 0.008 % y menor del 2.11%.
3. Fundición: en este caso el contenido en carbono es superior al 2.1%.

Se pueden también clasificar por otros criterios como son: su composición química, la microestructura, sus propiedades, los métodos de acabado, tratamiento térmico entre otros (ASM, 1993) por mencionar algunos.

Los materiales comúnmente utilizados para construir oleoductos y gasoductos son los aceros que pertenecen a la especificación API-5L (American Petroleum Institute), normativa más importante a nivel internacional para tubería de conducción, en particular en tubos de acero de bajo contenido de carbono (0.08-0.12 %peso) y de baja aleación (aceros con V, Ti, Nb).

Tabla 2. Composición química del Acero API-5L-X70.

<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>Al</i>	<i>Nb</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Ti</i>	<i>Ca</i>	<i>N₂</i>
0.037	1.50	0.14	<0.003	<0.015	0.03	0.09	0.27	0.26	0.16	0.010	0.0025	0.0040

2.6.2 Métodos de protección contra la Corrosión

Entre los diferentes métodos de protección contra la corrosión se encuentran: la protección catódica, la protección activa, la protección pasiva y la aplicación de inhibidores de la corrosión, que es uno de los métodos más convenientes para reducir la tasa de corrosión de materiales metálicos, especialmente en medios ácidos. ^[75]

2.7 Inhibidores de la Corrosión

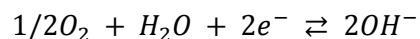
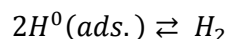
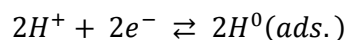
Los inhibidores de la corrosión son sustancias que, añadidas a un medio corrosivo, reducen la velocidad de corrosión de los metales o aleaciones.

En términos generales existen demasiadas sustancias que pueden aplicarse a los campos de la corrosión y que pueden actuar como inhibidores de la corrosión; sin embargo, en la práctica, el número de inhibidores que se utilizan es bastante limitado debido que solo son aplicables bajo ciertas condiciones.

La inmensa mayoría de los fenómenos de corrosión son de naturaleza electroquímica, con un proceso parcial anódico, de oxidación metálica:



Y otro catódico, de reducción, que equilibra eléctricamente al anterior:



Los inhibidores de corrosión se pueden clasificar en base a diversos criterios.

- a) Con base en su mecanismo de inhibición se tienen: inhibidores anódicos, inhibidores catódicos e inhibidores de adsorción.
- b) En función de su composición química se tienen: inhibidores orgánicos e inhibidores inorgánicos.

2.7.1 Inhibidores orgánicos de la corrosión

Este grupo es el más numeroso de los inhibidores. Lo forman gran número de coloides, como: gelatina, agar-agar, goma arábica; aminas; amidas; hidracina; aldehídos; tioderivados, como tiourea y mercaptanos; polialcoholes, como sorbitol y glucosa; aminoalcoholes; benzoatos; salicilatos, ftalatos; ésteres de los ácidos fosfórico y fosforoso, como el fosfato de tricresilo; ésteres del ácido nitroso, como los nitrilos de morfina, diisopropilamina y dicitclohexilamina; jabones de ácidos alifáticos, naftenicos y sulfónicos; lanolina; etc. Muchos de estos compuestos poseen grupos polares, que se adsorben sobre la superficie metálica y muy especialmente sobre las zonas catódicas, aumentando con ello la sobretensión de descarga de hidrogeno.

Los compuestos orgánicos constituyen una fuente inagotable de inhibidores que, en sentido estricto, no pueden designarse como catódicos o anódicos. Su efecto parece derivarse de la adsorción sobre la superficie metálica. La película formada por adsorción de los inhibidores orgánicos solubles es solo de unas pocas capas moleculares e invisible. La eficacia suele depender de la longitud de la cadena, pero la variación no obedece siempre a las mismas leyes, por ejemplo, las aminas primarias aumentan su poder inhibidor con la longitud de la cadena, mientras que la eficacia de los mercaptanos alifáticos primarios y de algunos aldehídos disminuye con el tamaño de la molécula. Sin embargo, es bastante

general que la efectividad de los inhibidores orgánicos aumente con el número de grupos funcionales capaces de adsorberse sobre el metal, de forma que los polímeros suelen aventajar a sus monómeros.^[76]

Para evaluar a los inhibidores orgánicos de corrosión existen diversas técnicas como son; la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, curvas de polarización y pérdida de peso entre otras.

2.7.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

Esta técnica se basa en la aplicación de un voltaje AC o una corriente sinusoidal con bajas amplitudes sobre un intervalo de frecuencias, la corriente o el voltaje responden al sistema con la misma frecuencia e intensidad, pero con un cierto ángulo de desfase (ϕ). (Figura 6). Entonces, la impedancia (Z) se define como la relación del voltaje aplicado dividido por la corriente (I) y representa una oposición al flujo de electrones o de la corriente en un circuito AC debido a la presencia de resistores, capacitores e inductores.^[75]

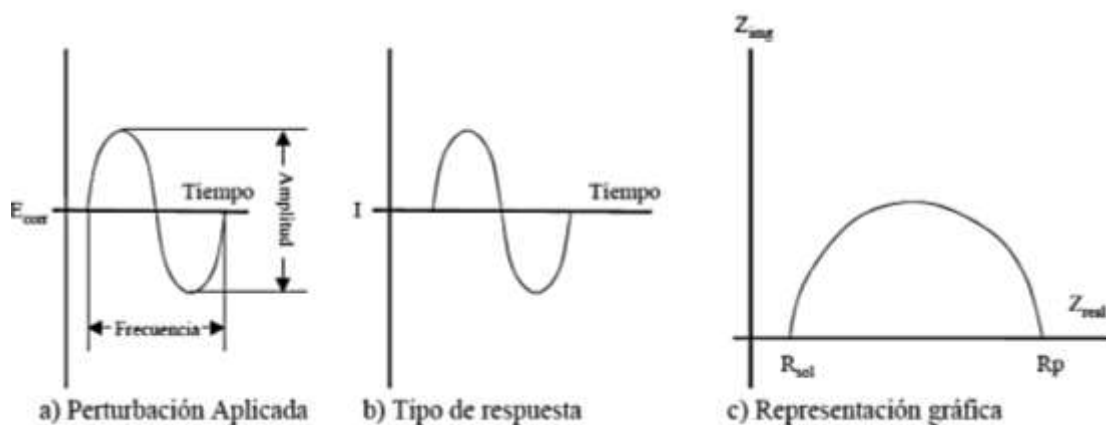


Figura 6. Esquema de la perturbación utilizada en la técnica de EIS, el tipo de respuesta y las representaciones gráficas.

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS:

1. Diagrama de Nyquist, el plano complejo de la impedancia, es decir, su parte imaginaria Z'' en función de la parte real Z' , mediante el cual podemos obtener el valor de la resistencia a la solución (R_s) como el límite a alta frecuencia de Z' . La suma de la resistencia a la polarización (R_p) y R_s es igual al límite de Z' a bajas frecuencias.
2. Diagramas de Bode: Son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia y existen diferentes variantes. Por ejemplo, el módulo de la impedancia Z y la diferencia de fase ϕ en función del logaritmo de la frecuencia f .

2.7.3 Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, en todo el rango de frecuencias, de una celda de corrosión.

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

HIPÓTESIS

Es posible la obtención de compuestos orgánicos T-DHPM usando como catalizador heterogéneo a la hidrotalcita Cu/Al seca y calcinada.

OBJETIVOS

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar hidrotalcita Cu/Al seca y calcinada, y probarla como catalizador heterogéneo en la preparación de compuestos orgánicos tipo T-DHPM.

Objetivos Específicos

- Preparar hidrotalcitas Cu/Al, seca y calcinada, por el método de coprecipitación.
- Caracterizar la hidrotalcita seca y calcinada mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), análisis térmico gravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X característicos (EDS), adsorción de nitrógeno (BET) y espectroscopía de infrarrojo (IR).
- Sintetizar los T-DHPM, mediante una reacción de Huisgen regioselectiva multicomponentes catalizada por la hidrotalcita seca y calcinada.
- Identificar y caracterizar los compuestos orgánicos T-DHPM, usando las técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN) de protones y carbono 13, espectroscopía de infrarrojo (IR) y cromatografía de gases con detector de masas (GC-MS).
- Comparar la eficiencia catalítica de la hidrotalcita seca y calcinada en la síntesis de los compuestos orgánicos T-DHPM, en al menos dos ciclos de reacción.

3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de hidrotalcitas

El método elegido para realizar la síntesis de los materiales fue el método de coprecipitación, debido a que es un método fácil de realizar y se obtienen materiales con buenas propiedades. La metodología se describe a continuación; se prepara una solución metálica que contiene los nitratos de los metales divalente y trivalente en las cantidades requeridas para tener una relación molar $M(II)/M(III)$ dentro del intervalo establecido. Por otro lado, se prepara una solución alcalina 1M utilizando KOH y K_2CO_3 . Ambas soluciones se adicionan simultáneamente a un reactor con agitación constante, controlando las velocidades relativas de adición de manera que el pH se mantenga constante (aproximadamente en un valor de 9). Al terminar de agregar la solución metálica, el precipitado obtenido permanece en agitación a una temperatura constante. Posteriormente, el producto es lavado con abundante agua desionizada y secado a 100 °C por 24 horas. (Figura 7)

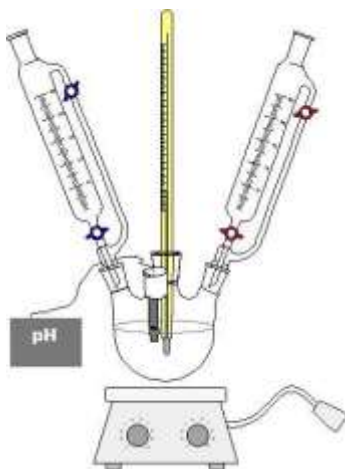


Figura 7. Representación del sistema de reacción para la síntesis de las hidrotalcitas por coprecipitación.

Se prepararon cuatro materiales por coprecipitación siguiendo dos metodologías:

1. Se sintetizaron dos materiales tipo hidrotalcita con relación molar Cu/Al 1:1 y 3:1; para ello se prepararon dos soluciones: una de ellas contenía $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (en las proporciones necesarias para satisfacer cada relación

molar); la otra solución contenía KOH y K_2CO_3 en las proporciones necesarias para tener una concentración 1M. Ambas soluciones fueron adicionadas simultáneamente en un matraz de bola de tres bocas, con agitación vigorosa a temperatura ambiente y manteniendo un pH constante de 8 ± 0.2 . La mezcla resultante se dejó en añejamiento durante 24 horas en un baño de aceite a una temperatura de $70^\circ C$ con agitación vigorosa. La mezcla se filtró al vacío y se lavó varias veces con agua desionizada. El gel resultante se secó en una estufa a $80^\circ C$ durante 12 horas y se obtuvo el sólido. Los materiales obtenidos se etiquetaron como **HT-I01** (relación 1:1) y **HT-I02** (relación 3:1).^[12]

2. Se sintetizaron dos materiales tipo hidrotalcita con relación molar Cu/Al 1:1 y 3:1; para ello se prepararon dos soluciones: una de ellas contenía 16.6g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (en las proporciones necesarias para satisfacer cada relación molar) en 166.6ml de una solución 0.5 M de Na_2CO_3 . Las soluciones se añadieron simultáneamente en un matraz de bola de tres bocas con agitación magnética, el matraz se encontraba sumergido en un baño de aceite a una temperatura de $40^\circ C$. Al finalizar la adición de las soluciones la mezcla resultante se dejó añejar durante 15 minutos, pasado este tiempo la mezcla resultante se filtró al vacío y se lavó varias veces con agua desionizada. El gel resultante se secó en una estufa a $80^\circ C$ durante 12 horas y se obtuvo el sólido. Los materiales obtenidos se etiquetaron como **HT-I03** (relación 1:1) y **HT-I04** (relación 3:1).^[17]

El tratamiento térmico al que fue sometida la hidrotalcita seca para calcinarla se llevó a cabo en una mufla tubular modelo *Thermolyne 21100Tube Furnace* con una rampa de calentamiento de $10^\circ/\text{minuto}$ de temperatura ambiente ($25^\circ C$) a $600^\circ C$ durante 6 horas, bajo una atmosfera de Nitrógeno.

3.2 Caracterización de las hidrotalcitas

3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La caracterización de las muestras de la hidrotalcita por difracción de rayos X (DRX) se realizó en un equipo Philips X'Pert Plus con radiación Cu-K α ($\lambda = 0.15409$ nm); con un paso de $0.01^\circ/\text{s}$ de $2\theta = 15$ a 80° para los materiales HT-I01 y HT-I02 y $0.01^\circ/\text{s}$ de $2\theta = 10$ a 90° para los materiales HT-I03 y HT-I04, 45 kV y 40 mA.

3.2.2 Análisis térmico gravimétrico (TGA)

El equipo utilizado para el análisis Termogravimétrico (TGA) fue un SDT Q600 de TA-Instruments. Se analizaron diferentes cantidades de muestra entre 2.5-5 mg, en un flujo de nitrógeno de 10 ml/min utilizando una rampa de calentamiento de $10^\circ/\text{min}$ de 25-1000°C.

3.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) se llevó a cabo en un Microscopio Supra 55 VP con detector de electrones secundarios y uno de EDS marca Oxford. Previo a los análisis las muestras se montaron en una cinta de carbón. La composición química se determinó por EDS (Energy-dispersive X-ray Spectrometry).

3.2.4 Fisisorción de Nitrógeno (BET)

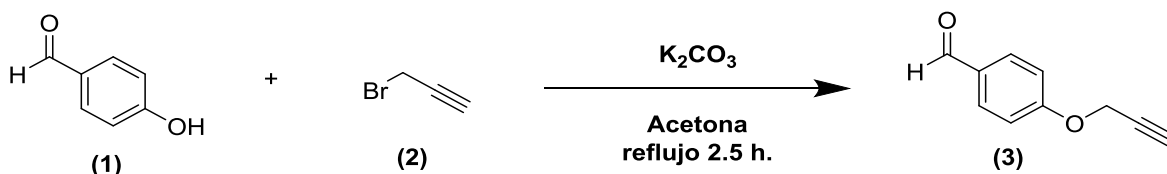
La adsorción física de nitrógeno se llevó a cabo en un equipo Micromeritics ASAP 2020 *Surface Area and Porosity Analyzer*, con baño de nitrógeno líquido.

3.2.5 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron usando un equipo portátil Bruker Alpha por la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) de 4000 a 400 cm^{-1} .

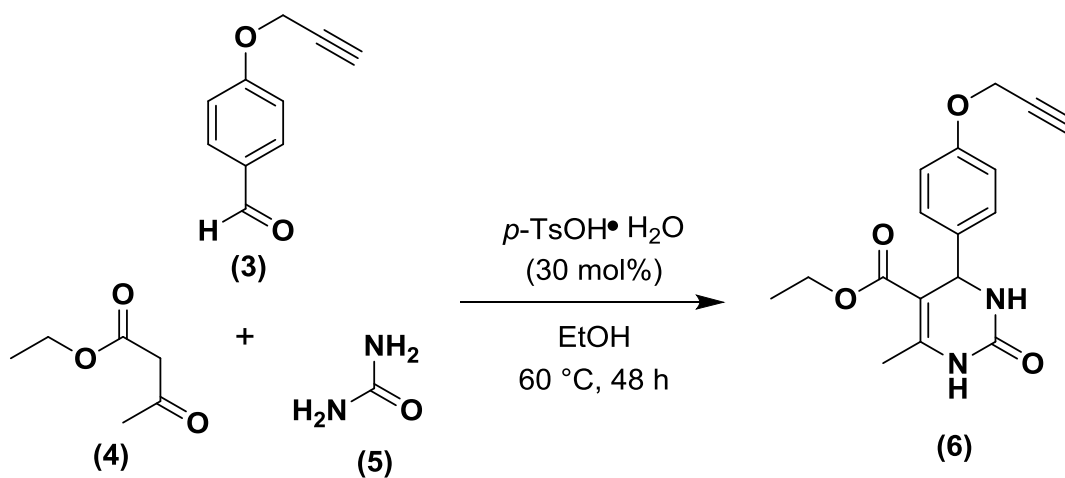
3.3 Evaluación catalítica de la hidrotalcita Cu/Al seca y calcinada

Usando como producto de partida el *p*-hidroxibenzaldehído comercial **1** (Aldrich, 98%) y el bromuro de propargilo **2** (Aldrich, 80% en tolueno), se preparó el derivado propargilado 4-(*pro*-2-iniloxi) benzaldehído **3** mediante una reacción de sustitución nucleofílica en medio básico, Esquema 6.



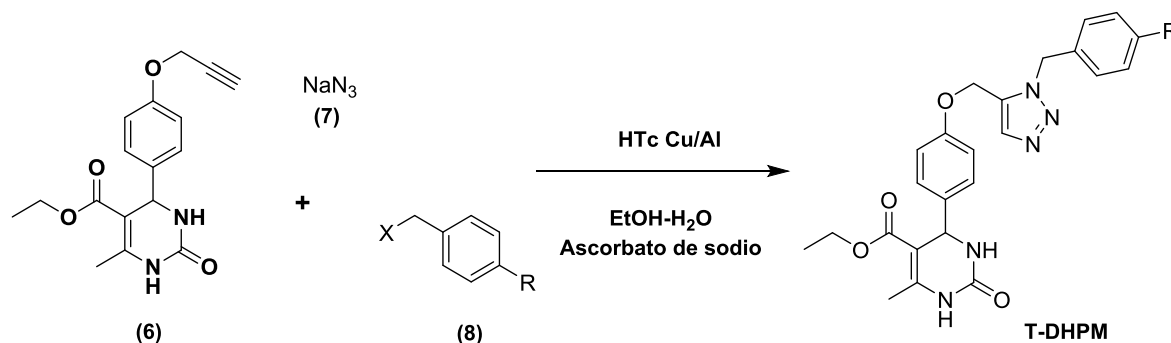
Esquema 6. Síntesis de 4-(*pro*-2-iloxi) benzaldehído.

El producto propargilado **3**, se hizo reaccionar con los reactivos comerciales acetoacetato de etilo **4** (Aldrich, 99 %) y urea **5** (Baker Analyzed), en condiciones de reacción de multicomponentes tipo Biginelli catalizada por el ácido *p*-toluensulfónico, obteniendo la dihidropirimidinona Etil 6-metil-2-oxo-4-(4-(*prop*-2-iniloxi) fenil)-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-carboxilato **6**, Esquema 7.



Esquema 7. Síntesis de Etil 6-metil-2-oxo-4-(4-(*prop*-2-iniloxi) fenil)-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-carboxilato (**6**).

La dihidropirimidinona **6**, se hizo reaccionar con azida de sodio **7** y los derivados bencilados **8**, usando como catalizador heterogéneo la hidrotalcita Cu/Al, en presencia del agente reductor *ascorbato de sodio* obteniendo los **T-DHPM** correspondientes, Esquema 8.



Esquema 8. Síntesis de los T-DHPM.

3.4 Caracterización de los Compuestos Orgánicos

Para el análisis de infrarrojo se utilizó un equipo portátil Bruker Alpha por la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) de 4000 a 400 cm^{-1} y por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C con un equipo BRUKER ASCEND 400 MHz.

3.5 Recuperación y Reactivación de la hidrotalcita calcinada

Se realizaron una serie de ensayos para obtener el compuesto orgánico T-DHPMa, para recuperar suficiente material sólido, caracterizarlo y usarlo en un segundo ciclo de reacción.

Una vez terminada la reacción multicomponentes en el que la hidrotalcita actúa como catalizador heterogéneo, el proceso de recuperación del catalizador se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. La mezcla de reacción se separó en un par de tubos por centrifugación a 1500 RPM durante 15 minutos.

2. El crudo de reacción (líquido) se recolectó en un matraz de bola con ayuda de una pipeta Pasteur. Los sólidos húmedos que quedaron en el fondo de los tubos de la máquina centrífuga se secaron a 100°C durante 24 horas.
3. Los sólidos secos se rasparon de las paredes y fondo de los tubos, se lavaron con 0.5 ml de etanol y se secaron a 100°C durante 3 horas.
4. Los sólidos secos nuevamente se rasparon de las paredes y fondo de los tubos, se lavaron con 0.5 ml de diclorometano y se secaron a 100°C durante 3 horas.
5. Los sólidos secos nuevamente se rasparon de las paredes y fondo de los tubos, se lavaron con 0.5 ml de hexano HPLC y se secaron a 100°C durante 24 horas.
6. Los sólidos secos se rasparon de los tubos, se colocaron en un vial y se pesaron.
7. Los sólidos una vez secos, se reactivaron térmicamente en una mufla tubular modelo Thermolyne 21100Tube Furnace con una rampa de calentamiento de 10°/minuto de temperatura ambiente (25°C) a 600°C durante 6 horas, bajo una atmósfera de Aire para asegurar la descomposición de trazas de material orgánico que pudieran haber quedado en las cavidades del material.

3.6 Evaluación de los T-DHPM como inhibidores de la corrosión

Se evaluaron concentraciones de 0 a 100 ppm de los inhibidores derivados de T-DMPH en una solución corrosiva de HCl con concentración 1M, utilizando un equipo *Zennium-Zanher* para la prueba de impedancia electroquímica (EIS), aplicando una amplitud de ± 10 mV en un intervalo de frecuencia (100 KHz - 0.1 Hz) en una celda electroquímica de tres electrodos; el electrodo de trabajo de acero API 5L X52, el electrodo de referencia Ag /AgCl saturado y el contra electrodo de grafito. El área expuesta a la solución corrosiva fue de 1 cm². Antes de hacer la prueba de impedancia electroquímica se estabilizó el potencial durante 1800 segundos para asegurar que estuviera en estado estacionario.

4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Las cuatro hidrotalcitas secas se caracterizaron por difracción de rayos X, sus difractogramas se muestran a continuación.

El difractograma de la hidrotalcita seca HT-I01 se muestra en la Figura 8, en él se observan reflexiones características de la hidrotalcita Cu/Al que se presentan en $2\theta = 11.73$, 23.61 , 32.81 y 35.67 correspondientes a los planos (200), (400), (-302) y (21-1) respectivamente; así mismo se observan reflexiones características de la fase malaquita que se presentan en los planos $2\theta = 24.23$, 31.47 , 32.41 , 35.74 y 54.58 correspondientes a los planos (130), (140), (320), (240) y (360) respectivamente. La determinación de las distancias interplanares se realizó mediante el uso del software X'pert HighScore Plus, obteniendo distancias de 4.72 a 1.25 \AA .

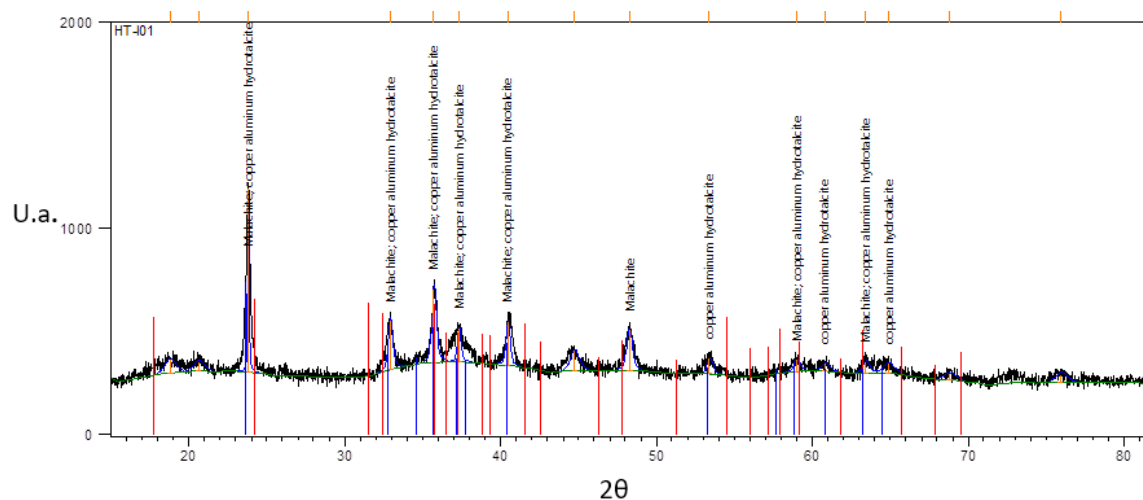


Figura 8. Difractograma de la hidrotalcita seca HT-I01.

El difractograma de la hidrotalcita seca HT-I02 se muestra en la Figura 9, en él se observan reflexiones características de la hidrotalcita Cu/Al que se presentan en $2\theta = 32.816$ y 63.252 correspondientes a los planos (-302) y (811) respectivamente; así mismo se observan reflexiones características de la fase malaquita que se presentan en los planos $2\theta = 35.74$ y 63.204 correspondientes a los planos (240) y (451) respectivamente. La determinación de las distancias interplanares se realizó mediante el uso del software X'pert HighScore Plus, obteniendo distancias de 2.51 a 1.46 Å.

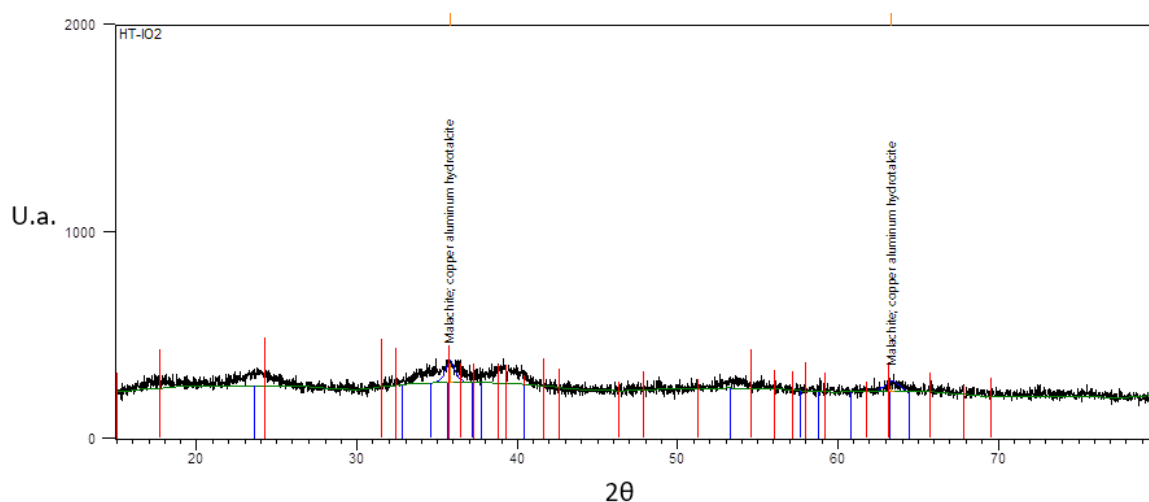


Figura 9. Difractograma de la hidrotalcita seca HT-I02.

El difractograma de la hidrotalcita seca HT-I03 se muestra en la Figura 10, en él se observan las reflexiones características de la hidrotalcita Cu/Al que se presentan en $2\theta = 11.73$, 23.61 , 32.816 y 35.671 correspondientes a los planos (200) , (400) , (-302) y $(21-1)$ respectivamente; así mismo se observan reflexiones características de la fase malaquita que se presentan en los planos $2\theta = 24.232$, 31.475 , 32.412 y 47.83 correspondientes a los planos (130) , (140) , (320) y (-350) respectivamente. La determinación de las distancias interplanares se realizó mediante el uso del software X'pert HighScore Plus, obteniendo distancias de 7.36 a 1.44 Å.

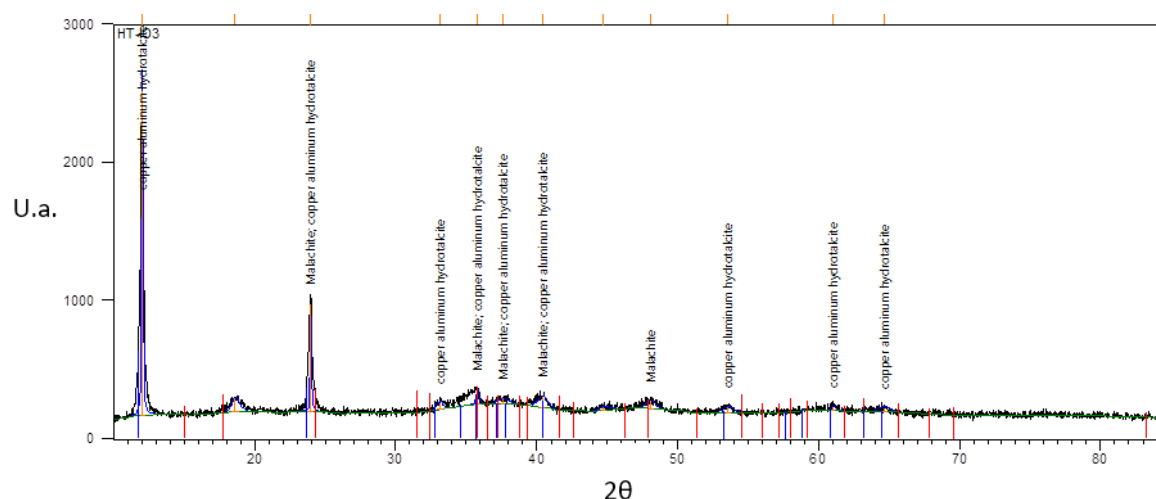


Figura 10. Difractograma de la hidrotalcita seca HT-I03.

El difractograma de la hidrotalcita seca HT-I04 se muestra en la Figura 11, en él se observan las reflexiones características de la hidrotalcita Cu/Al que se presentan en $2\theta = 11.73, 23.618, 32.816$ y 35.671 correspondientes a los planos (200), (400), (-302) y (21-1) respectivamente; así mismo se observan reflexiones características de la fase malaquita que se presentan en los planos $2\theta = 14.75, 17.37, 244.16, 31.24, 36.041$ y 54.93 correspondientes a los planos (020), (120), (220), (140), (031) y (-450) respectivamente. La determinación de las distancias interplanares se realizó mediante el uso del software X'pert HighScore Plus, obteniendo distancias de 7.39 a 1.16 \AA .

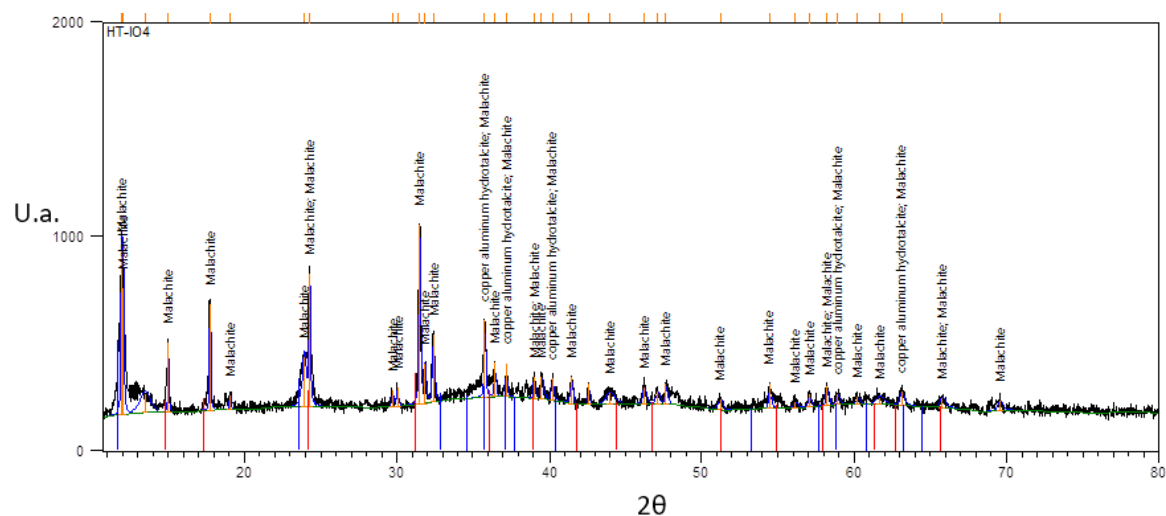


Figura 11. Difractograma de la hidrotalcita seca HT-I04.

De acuerdo a la técnica de difracción de rayos X, se eligió el material HT-I04 para calcinarlo y usarlo en la evaluación catalítica; ya que este presenta una mayor cristalinidad, así como la mezcla de fases hidrotalcita y malaquita en mayor proporción. Por lo anterior la hidrotalcita seca HT-I04 fue la única que se sometió al tratamiento de calcinación; a continuación, se presenta su respectiva caracterización por DRX.

En el difractograma de la hidrotalcita calcinada HTC-I04 (Figura 12) se observan las reflexiones características del óxido de cobre que se presentan en $2\theta = 32.49, 35.49, 38.73, 46.24, 48.72, 53.45, 58.33, 61.53, 66.25, 68.09, 72.42$ y 75.227 correspondientes a los planos $(-110), (002), (111), (-112), (-202), (020), (202), (-113), (-311), (-220), (311)$ y (-222) respectivamente, cabe mencionar que se identificaron dos fases en el material calcinado ambas correspondientes al óxido de cobre una de ellas denominada Tenorita. La determinación de las distancias interplanares se realizó mediante el uso del software X'Pert HighScore Plus, obteniendo distancias de 2.75 a 1.26 \AA .

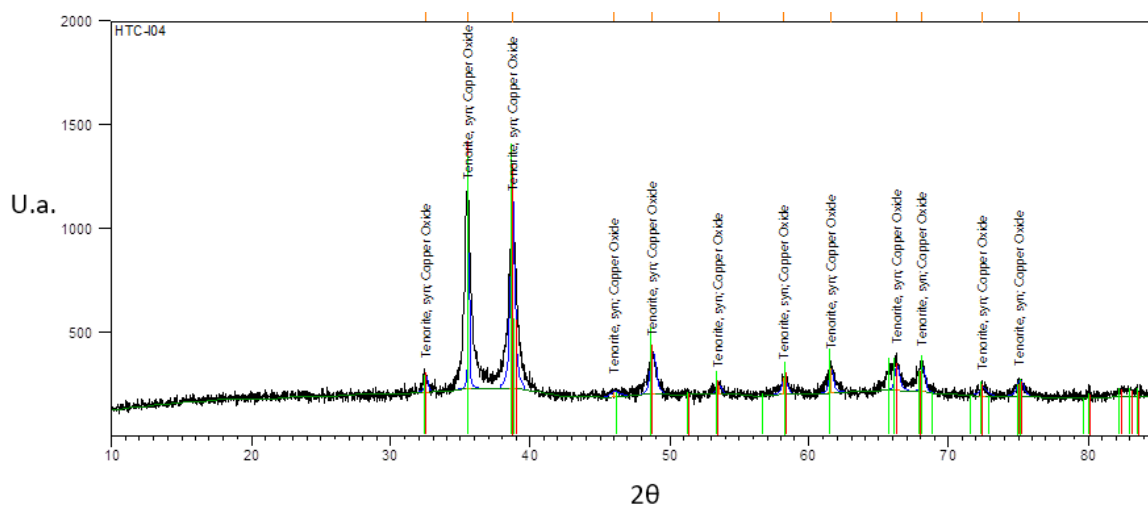


Figura 12. Difractograma de la hidrotalcita calcinada HTC-I04.

4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En la micrografía de la hidrotalcita seca HT-I04 (Figura 13) se observa la unión de pequeños cristales en forma de aguja que se pueden atribuir a la estructura laminar del material. También se observan zonas brillantes que corresponde a los lugares donde se concentra el cobre.

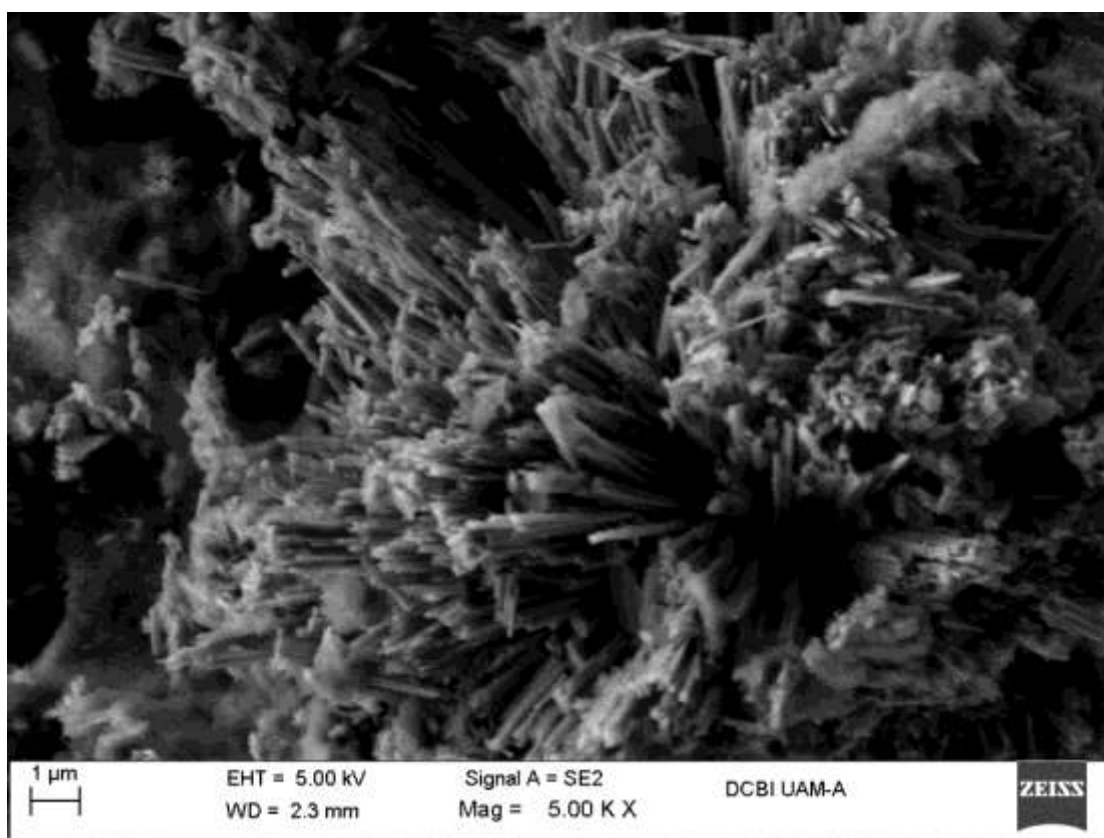


Figura 13. Micrografía de la hidrotalcita seca HT-I04 a 5.00KX.

Por otro lado, en la micrografía de la hidrotalcita calcinada HTC-I04 (Figura 14) no se observa el arreglo de cúmulos, ya que la estructura laminar se pierde, dando paso a la morfología del óxido mixto; así como zonas brillantes que corresponden a los lugares donde se concentra el cobre en el material.

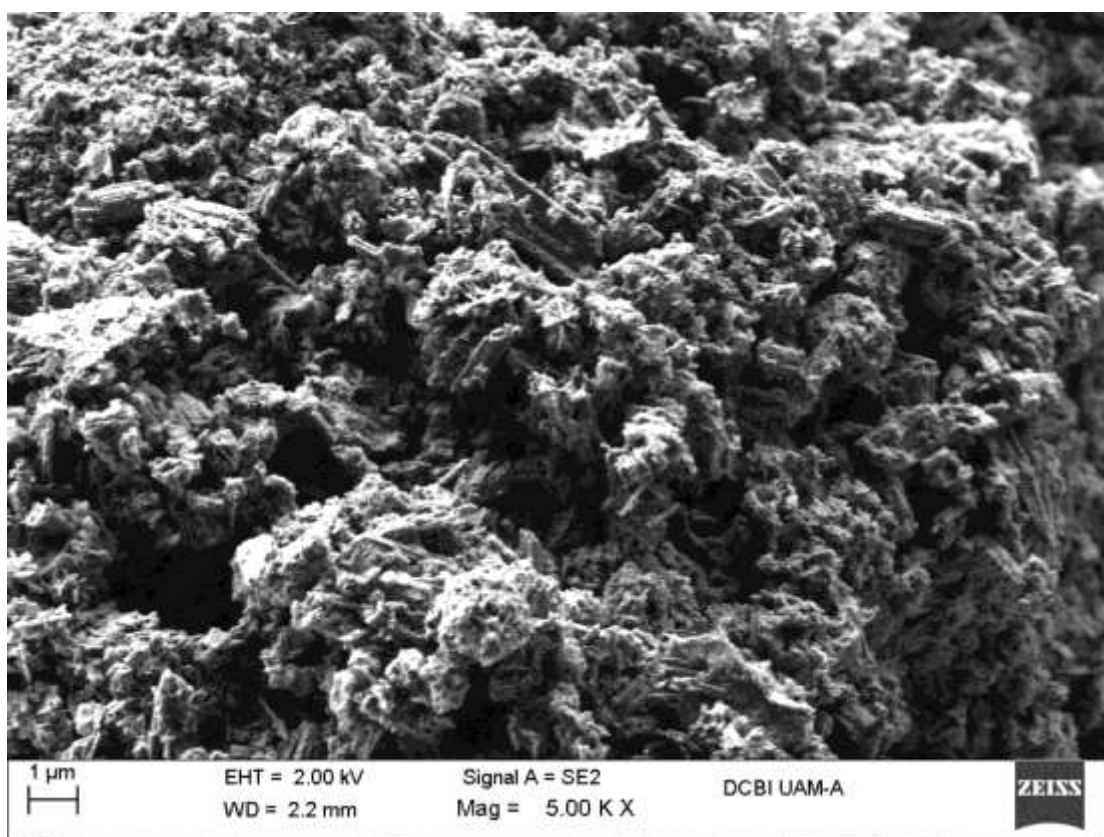


Figura 14. Micrografía de la hidrotalcita calcinada HTC-I04 a 5.00KX.

4.3 Espectroscopia de rayos X característicos (EDS)

El resultado del análisis semicuantitativo elemental utilizando espectroscopía de rayos X característicos de la hidrotalcita seca HT-I04 se muestra en el espectro EDS de la Figura 15, éste mostro la presencia de Oxígeno, Aluminio y Cobre; así como la presencia de silicio y carbón en un porcentaje mínimo (Tabla 1). La presencia del silicio puede deberse al desgaste del material de vidrio utilizado durante la síntesis de la hidrotalcita y la presencia de carbón se debe a la cinta en la que se coloca la muestra para su análisis.

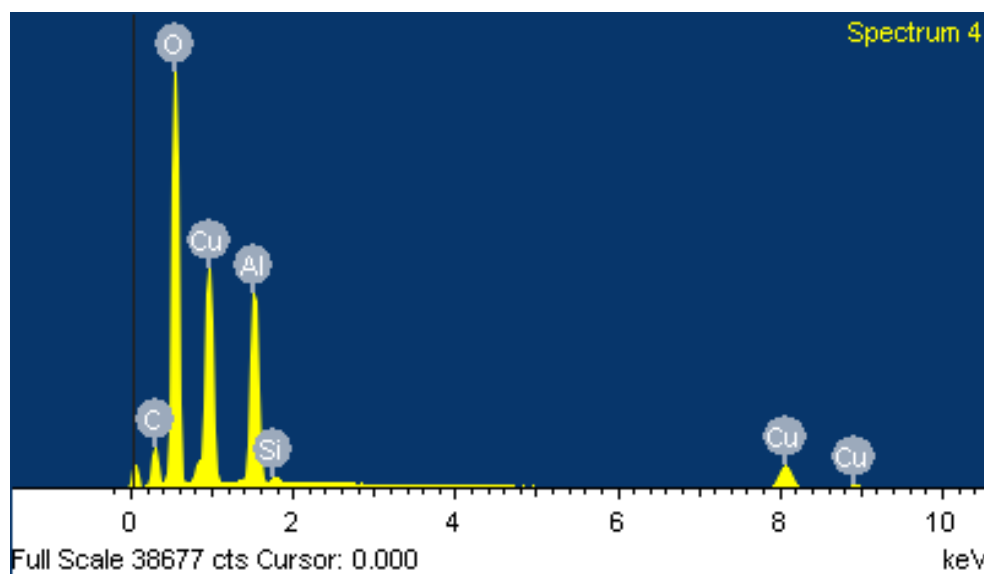


Figura 15. Espectro de EDS de la hidrotalcita seca HT-I04.

Tabla 3. Composición semicuantitativa elemental de la hidrotalcita seca HT-I04.

HT-I04		
Elemento	% Peso	% Atómico
C	11.95	21.09
O	44.64	59.13
Al	11.41	8.96
Si	0.34	0.26
Cu	31.65	10.56
Totales	100.00	100.00

El resultado del análisis semicuantitativo elemental utilizando espectroscopía de rayos X característicos de la hidrotalcita calcinada HTC-I04 se muestra en el espectro EDS de la Figura 16, éste mostro la presencia de Oxígeno, Aluminio y Cobre; así como la presencia de silicio, carbón y cloro en porcentajes mínimos (Tabla 2). La presencia del silicio puede deberse al desgaste del material de vidrio utilizado durante la síntesis de la hidrotalcita, la presencia de carbón puede deberse a la cinta de carbón en la que se coloca la muestra para su análisis.

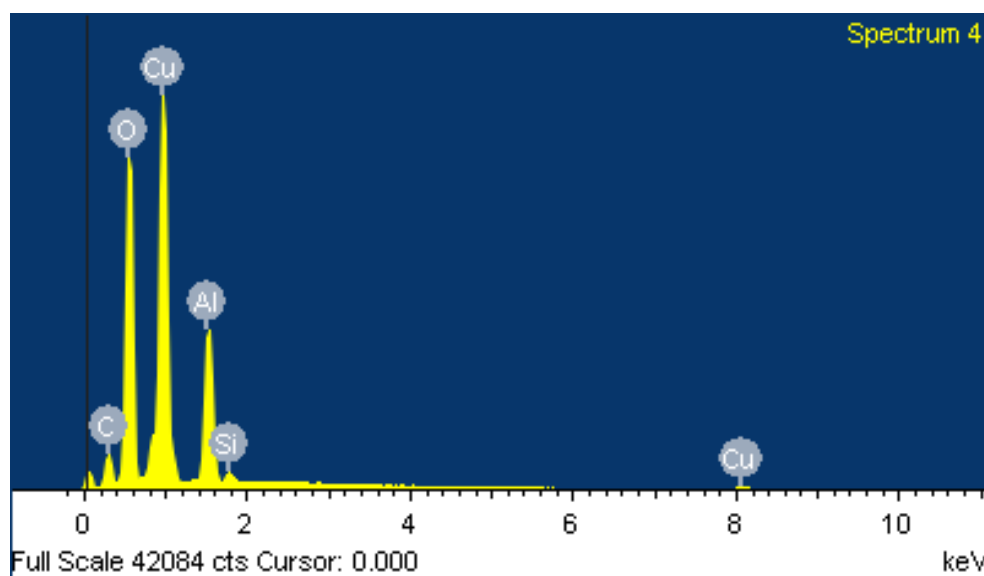


Figura 16. Espectro de EDS de la hidrotalcita calcinada HTC-I04.

Tabla 4. Composición semicuantitativa elemental de la hidrotalcita calcinada HTC-I04.

HTC-I04		
Elemento	%Peso	%Atómico
C	7.71	16.90
O	31.04	51.08
Al	11.20	10.92
Si	0.71	0.66
Cu	49.34	20.44
Total	100.00	100.00

4.4 Adsorción de Nitrógeno (BET)

Las propiedades texturales de la hidrotalcita seca y calcinada se determinaron por fisisorción de nitrógeno. En las Figuras 17 y 18 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas para cada material; la curva de adsorción en ambos casos corresponde al tipo II que es característica de materiales no porosos con estructura laminar. El lazo de histéresis, en ambos materiales, coincide con el tipo B que es típico de cavidades formadas por láminas. En la tabla 3 se resumen las propiedades texturales de la hidrotalcita seca y calcinada.

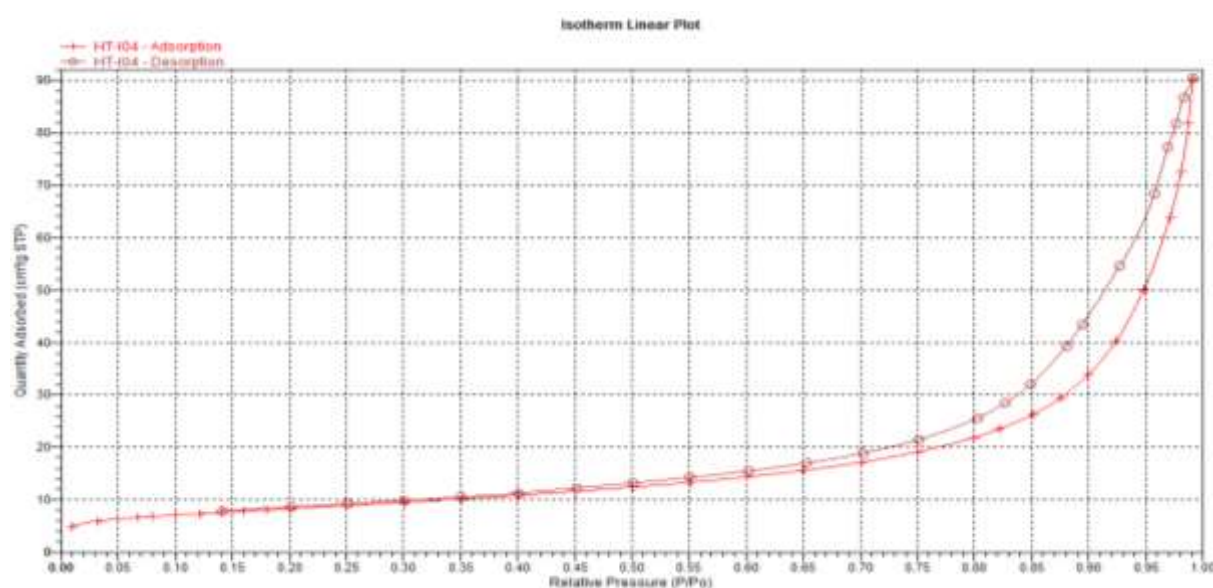


Figura 17. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de la hidrotalcita seca HT-104.

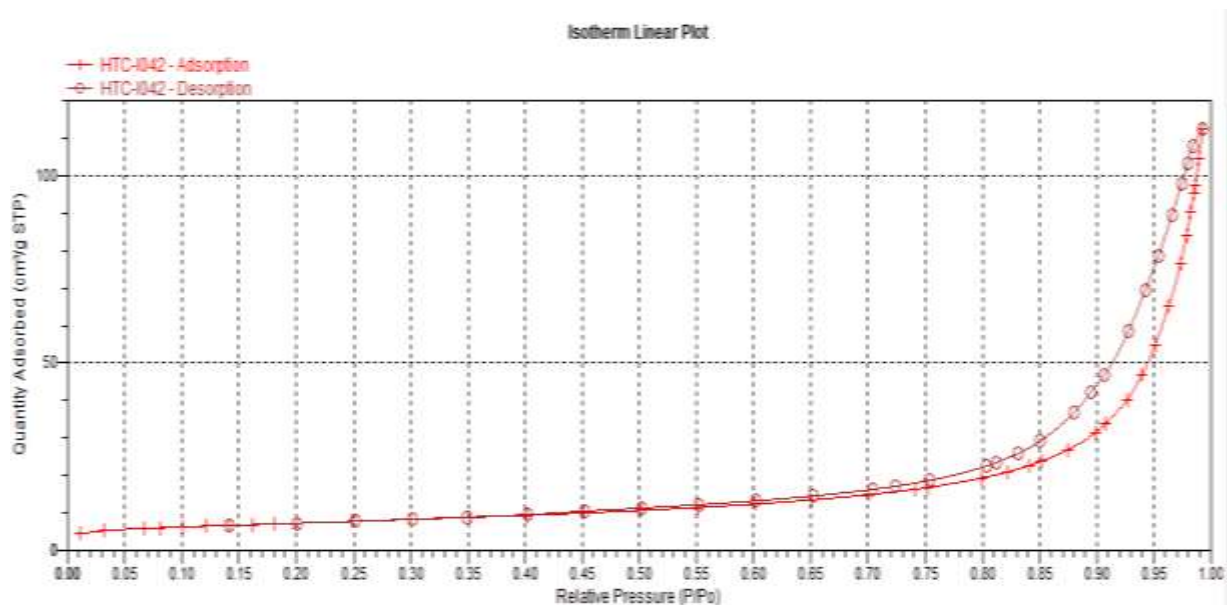


Figura 18. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de la hidrotalcita calcinada HTC-I04.

Tabla 5. Propiedades texturales de la hidrotalcita seca y calcinada.

Nombre de la muestra	Área BET (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Tamaño de Poro (Å)
Hidrotalcita seca (HT-I04)	29.81	0.14	132.76
Hidrotalcita calcinada (HTC-I04)	25.92	0.14	227.32

4.5 Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

La descomposición térmica de la hidrotalcita seca se observó por medio de análisis térmico gravimétrico en atmósfera de nitrógeno. En la Figura 19 se muestra el termograma obtenido para la hidrotalcita seca HT-I04, la descomposición se llevó a cabo en tres etapas marcadas por los tres picos más relevantes. El primer pico en 110°C corresponde a la pérdida de moléculas de agua adsorbida en la superficie e interlaminar, el segundo pico en 350°C corresponde a la pérdida simultánea de grupos hidroxilo y carbonatos en forma de agua y dióxido de carbono respectivamente; por último, el tercer pico en 837.5°C corresponde al colapso de la estructura laminar.

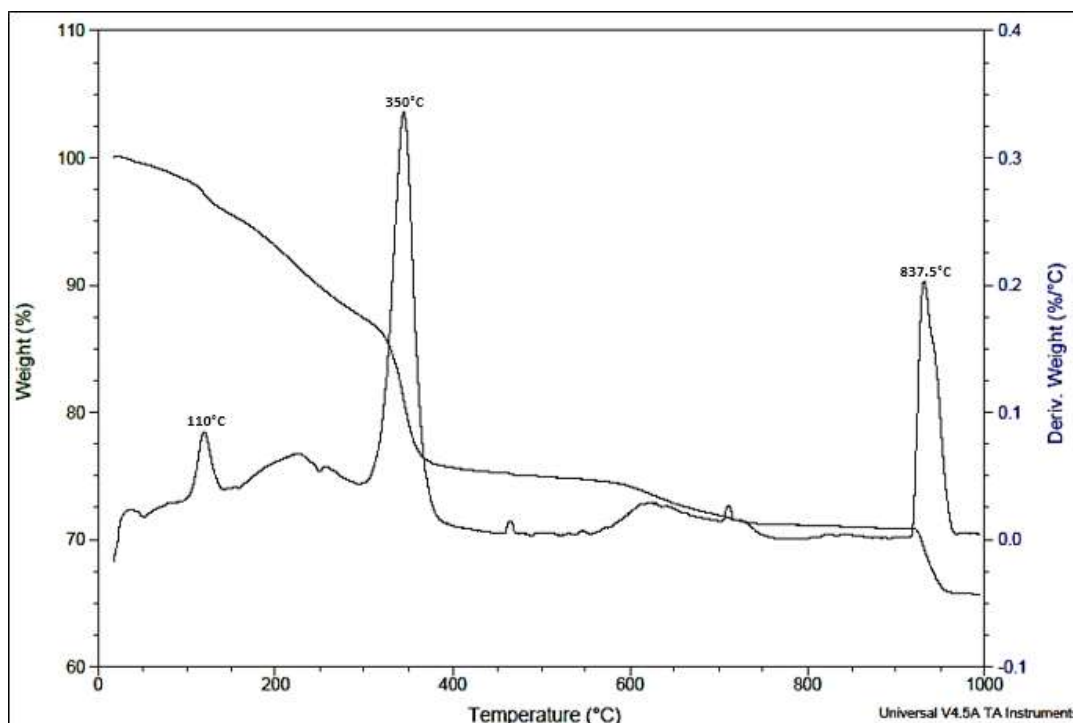


Figura 19. Termograma de la hidrotalcita seca HT-I04.

4.6 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

El espectro de infrarrojo de la hidrotalcita seca HT-I04 se muestra en la Figura 20, donde se pueden observar las bandas características de compuestos tipo hidrotalcita. La banda que aparece entre $3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ corresponde al enlace (O-H) de los hidroxilos que se encuentran en la región interlaminar del material. La banda que aparece en la región de 1400 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los aniones NO_3^- que fueron los precursores para la síntesis del material. La banda que se forma entre 1600 y 1700 cm^{-1} se atribuye a las moléculas de agua presentes en la región interlaminar. Por último, las bandas entre 400 y 800 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces O-M, M-O-M y M-O correspondientes al oxígeno y el metal correspondiente de la estructura.

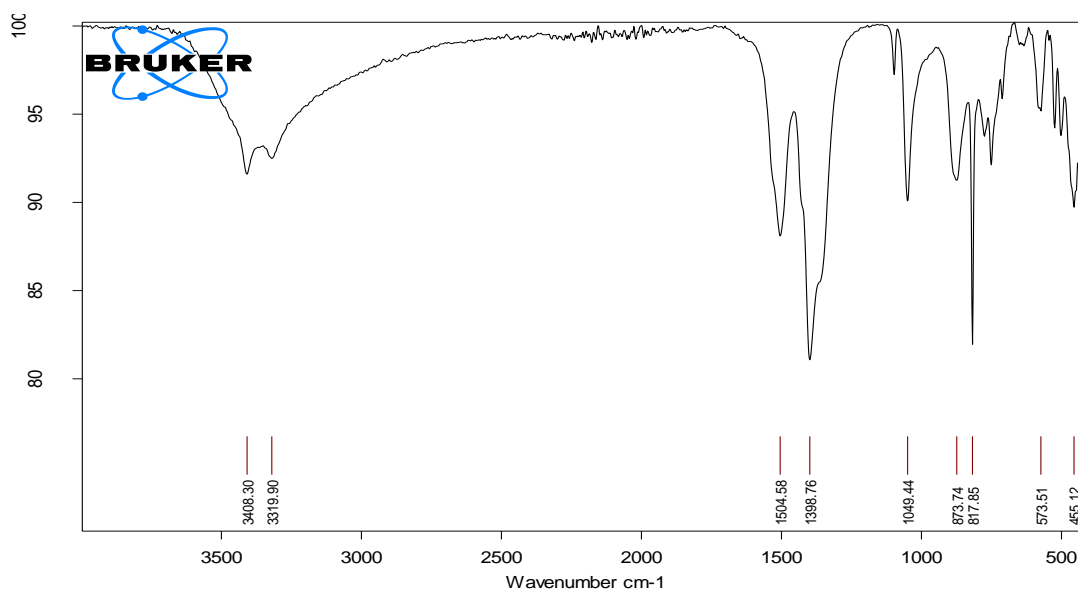


Figura 20. Espectro de Infrarrojo de la hidrotalcita seca HT-I04.

En el espectro de infrarrojo de la hidrotalcita calcinada HTC-I04 (Figura 21), se puede apreciar una gran disminución de la banda característica de los grupos hidroxilos en 3600 cm^{-1} y se observan además las vibraciones de los enlaces M-O-M en 840 cm^{-1} del óxido mixto.

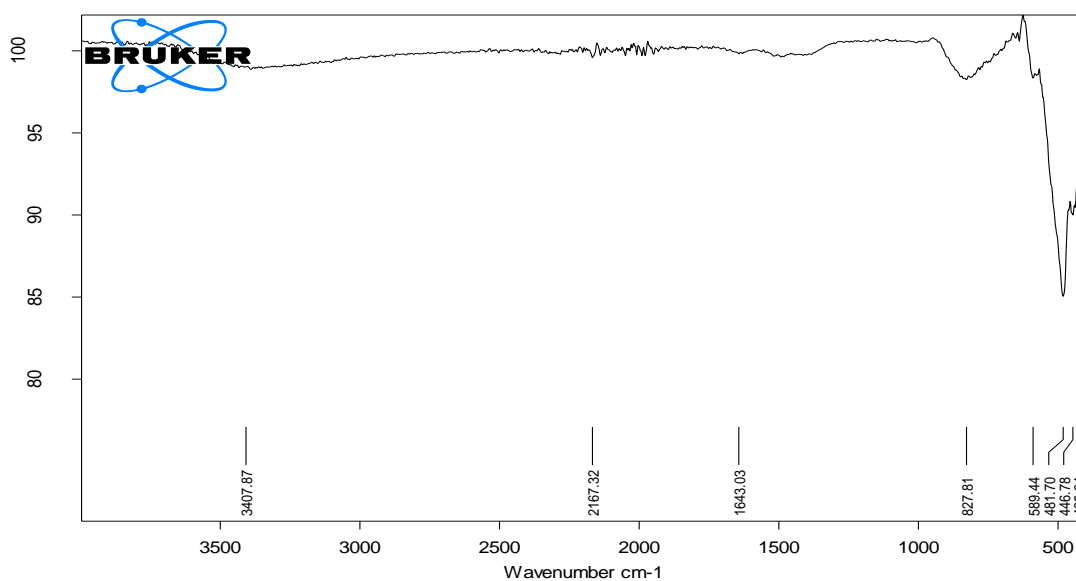


Figura 21. Espectro de infrarrojo de la hidrotalcita calcinada HTC-I04.

4.7 Evaluación Catalítica

Una vez obtenidos en cantidades suficientes la hidrotalcita seca y calcinada, se evaluaron como catalizadores heterogéneos en la reacción multicomponentes para la obtención de moléculas orgánicas del tipo T-DHPM, (Tabla 4).

Tabla 6. Reacción de cicloadición multicomponentes catalizada por la hidrotalcita seca y calcinada Cu/Al. ^a

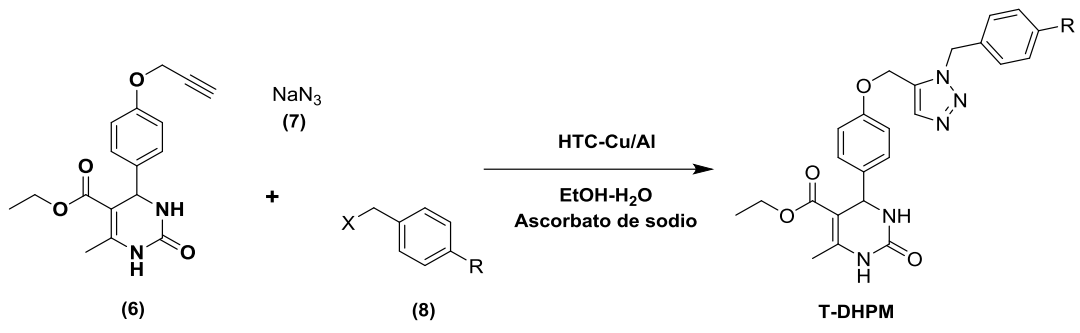
<p> <chem>CCOC(=O)C1=C(C)NC(=O)NC1C2=CC=C(C=C2)OCC#C</chem> (6) + <chem>[Na][N-]=[N+]=[N]</chem> (7) + <chem>ClCC1=CC=CC=C1</chem> (8a) $\xrightarrow[\text{EtOH-H}_2\text{O, Ascorbato de sodio}]{\text{HTc Cu/Al}}$ <chem>CCOC(=O)C1=C(C)NC(=O)NC1C2=CC=C(C=C2)OCCN3C#CC=C3C4=CC=CC=C4</chem> T-DHPMa </p>		
Ensayo	Material	Rendimiento (%)
1	HT-I04 (seca)	47
2	HTC-I04 (calcinada)	65

^a Condiciones de reacción: (6) (1mmol), Azida de Sodio NaN_3 (7) (1.2mmol), Cloruro de Bencilo (8a) (1.2mmol), 40mg. Hidrotalcita Cu/Al, 40mg. Ascorbato de Sodio, 6 ml EtOH- H_2O (2:1), Temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$), 24 horas. ^b Rendimiento después de la purificación.

De acuerdo con los resultados en la Tabla 4, la hidrotalcita calcinada demostró un mejor rendimiento en comparación con la hidrotalcita seca. Lo anterior se atribuye al contenido de cobre en cada material; con base en el análisis semicuantitativo realizado por EDS el material calcinado tiene un mayor porcentaje de cobre en su estructura y ha sido reportado que el cobre es el responsable de catalizar la reacción.

Una vez encontradas las condiciones óptimas para obtener los compuestos orgánicos T-DHPM, se preparó una familia de triazoles a partir de diferentes halogenuros de bencilo (Tabla 5) usando la hidrotalcita calcinada; ya que esta demostró tener un mayor rendimiento.

Tabla 7. Reacción de cicloadición multicomponentes con Halogenuros de Bencilo. ^a

 <p>Reaction scheme showing the multicomponent cycloaddition of compound (6), sodium azide (7), and a benzyl halide (8) to form T-DHPM. The reaction conditions are HTC-Cu/Al, EtOH-H₂O, and Ascorbato de sodio.</p>					
Ensayo	Halogenuro de Bencilo	X	R	Producto	Rendimiento (%)
1	8b	Br	Br	T-DHPM-b	31
2	8c	Cl	Fl	T-DHPM-c	35
3	8d	Br	I	T-DHPM-d	18
4	8e	Cl	Cl	T-DHPM-e	42

^a Condiciones de reacción: (6) (1mmol), Azida de Sodio NaN₃ (7) (1.2mmol), Halogenuros de Bencilo (8) (1.2mmol), 40mg. Hidrotalcita calcinada HTC-I04 Cu/Al, 40mg. Ascorbato de Sodio, 6 ml EtOH-H₂O (2:1), Temperatura ambiente (≈25°C), 24 horas. ^b Rendimiento después de la purificación.

Analizando los resultados que se muestran en la tabla anterior, los rendimientos son variables y en comparación con los reportados en la literatura son relativamente menores; sin embargo, dado que estos compuestos no habían sido sintetizados por catálisis heterogénea, se consideran buenos rendimientos.

Los productos fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo (IR) así como RMN de ^1H y ^{13}C , y comparados con los reportados en la literatura para los mismos productos. (Anexo 1)

Los espectros de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de los productos intermedios y de las triazol- dihidropirimidinonas (T-TDHP) coinciden plenamente con los descritos en la bibliografía ^[72].

4.8 Recuperación y Reactivación de la hidrotalcita calcinada

Los materiales sólidos recuperados y reactivados se caracterizaron por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Los difractogramas de la hidrotalcita calcinada HTC-I04 y la hidrotalcita reactivada y recuperada HTR-I04 (Figura 22) no muestran diferencias en la estructura, por lo que se puede decir que el sólido no presentó modificaciones en su estructura.

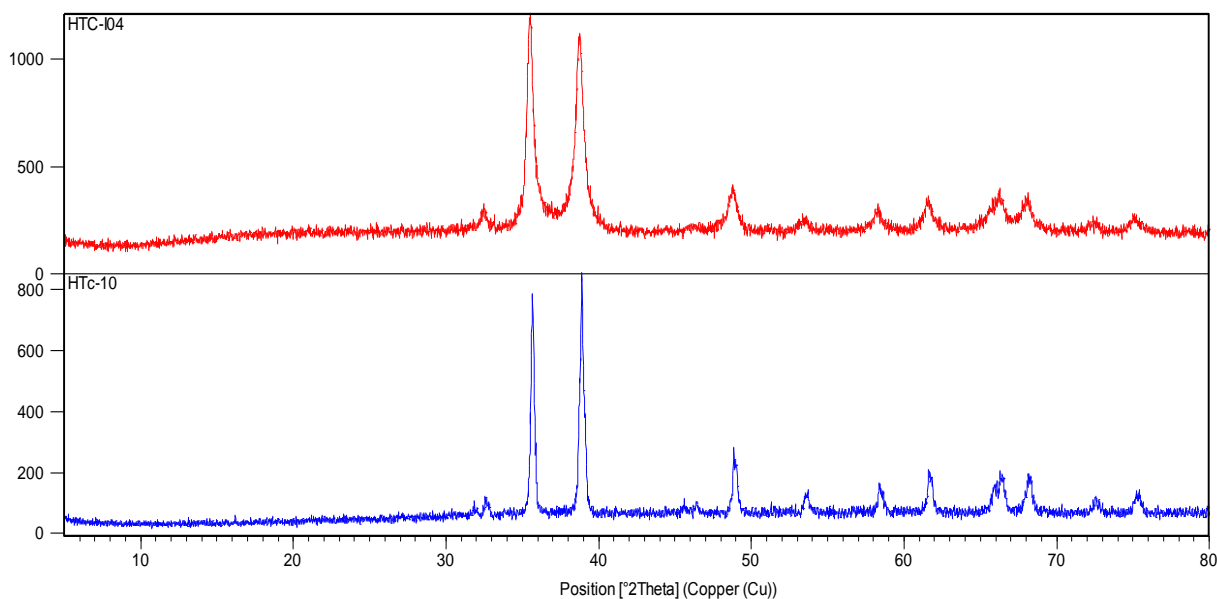


Figura 22. Difractogramas de la hidrotalcita calcinada HTC-I04 (rojo) y la hidrotalcita recuperada y reactivada HTR-I04 (azul.)

En el difractograma de la hidrotalcita recuperada y reactividad HTR-I04 (Figura 23) se observa únicamente la fase tenorita (Óxido de Cobre) por lo que se puede asegurar que el material no cambió su estructura, no se generó una mezcla de fases y no hay trazas de los compuestos de la reacción orgánica.

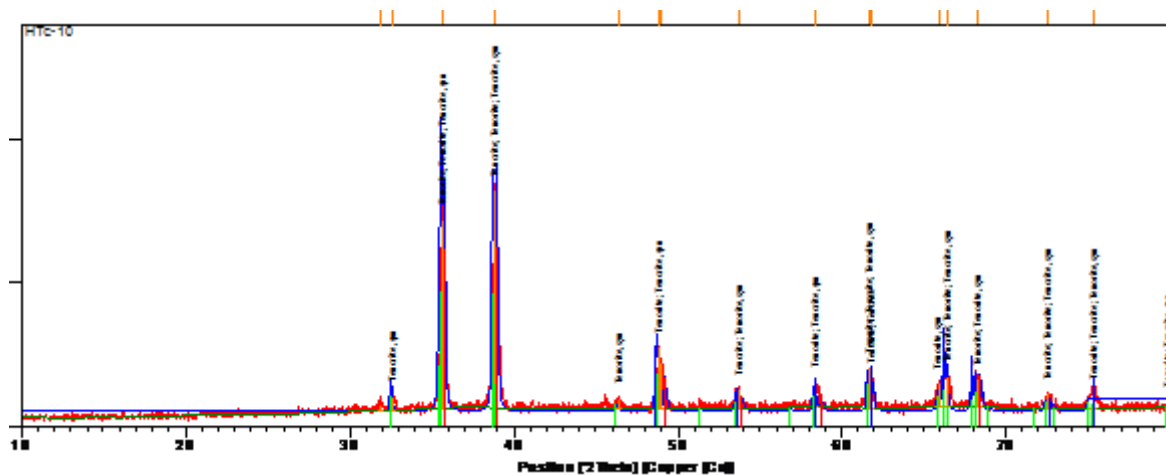


Figura 23. Difractograma de la hidrotalcita recuperada y reactivada HTR-I04.

En la micrografía de la hidrotalcita recuperada y reactivada (Figura 24) se observa una morfología que corresponde a agujas que convergen en un punto, las agujas se atribuyen a la estructura laminar del material que permanece estable.

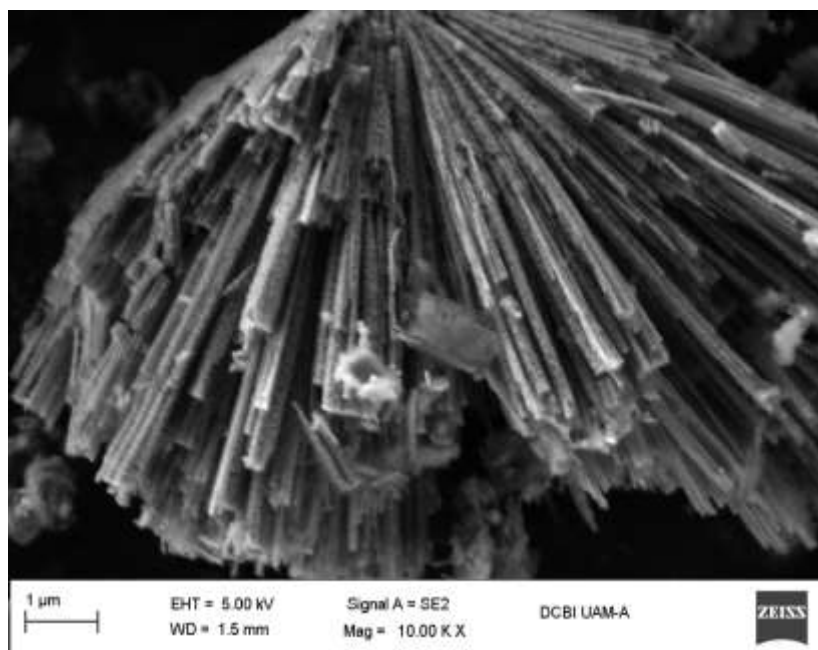


Figura 24. Micrografía a 10KX de la hidrotalcita recuperada y reactivada HTR-I04.

En el análisis por EDS de la hidrotalcita recuperada y reactivada (Figura 25), se observan además de los elementos correspondientes a la hidrotalcita calcinada, trazas de cloro provenientes de la reacción o el “work up” de la misma; así como una disminución de la cantidad estimada de cobre. En la Tabla 6 se muestra la composición elemental del sólido catalítico.

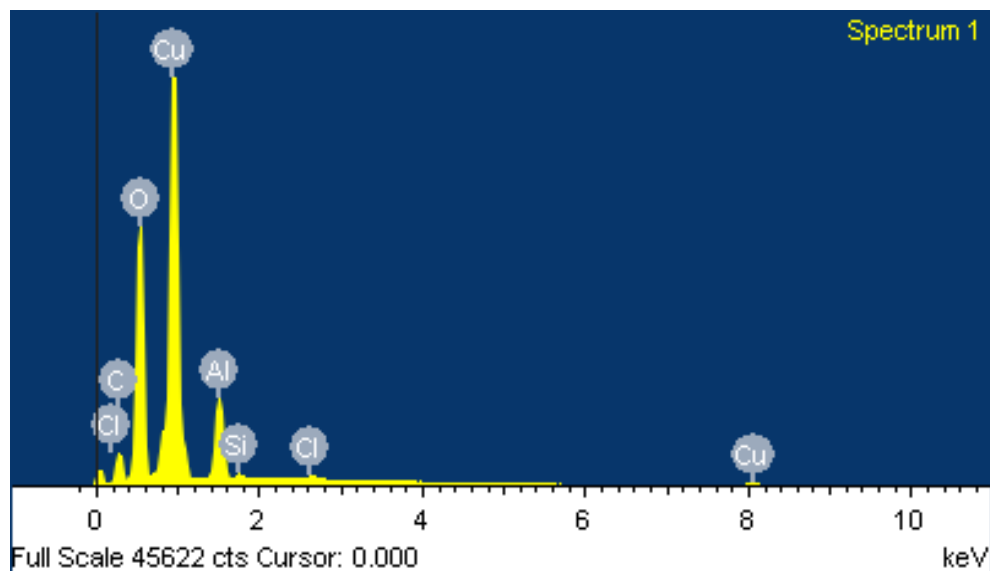


Figura 25. Espectro de EDS de la hidrotalcita recuperada y reactivada HTR-I04.

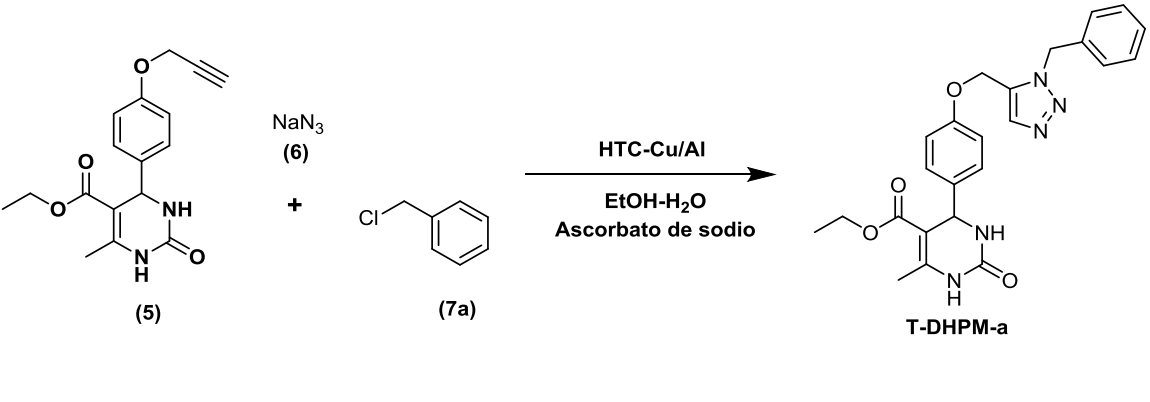
Tabla 8. Composición de la muestra de hidrotalcita recuperada y reactivada HTR-I04.

HTR-I04		
Elemento	%Peso	%Atómico
C	8.76	19.46
O	27.35	47.80
Al	6.78	10.92
Si	0.37	0.37
Cl	0.57	0.45
Cu	56.57	24.89
Total	100.00	100.00

4.8 Evaluación Catalítica en un segundo ciclo de reacción

Se realizaron dos ensayos con la hidrotalcita recuperada y reactivada HTR-I04.

Tabla 9. Reacción de cicloadición multicomponentes catalizada con la hidrotalcita recuperada y reactivada HTR-I04.^a

		
Ensayo	Material	Rendimiento (%)
1	HTC-I04 (1 ciclo)	65
2	HTR-I04 (2 ciclo)	86

De acuerdo a los resultados observados en el rendimiento de la hidrotalcita recuperada y reactivada HTR-I04, se puede decir que está no pierde su actividad catalítica; es más, aumenta en el segundo ciclo de reacción esto puede deberse al reacomodo de las partículas de cobre presentes en la hidrotalcita después de la reactivación.

4.9 Evaluación de la inhibición a la corrosión de los compuestos orgánicos T-DHPM en el acero API 5L X70 en condiciones ácidas

Los compuestos orgánicos T-DHPM fueron evaluados como inhibidores de corrosión en el acero API 5L X70, en ácido clorhídrico 1M. Los parámetros electroquímicos obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales y usando el apropiado modelo de circuito equivalente (Figura 26) se presentan en la Tabla 8.

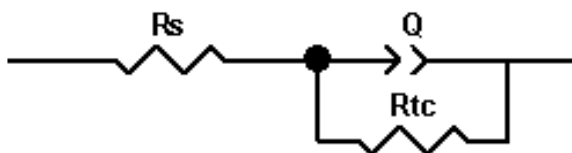


Figura 26. Circuito eléctrico equivalente. Donde R_s es la resistencia a la solución, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga y Q que es un elemento de fase constante.

Tabla 10. Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas de inhibición.

	COMPUESTO ORGANICO									
	TDHPMa		TDHPMb		TDHPMc		TDHPMd		TDHPMe	
C/ppm	R_{tc} (Ωcm^2)	EI (%)	R_{tc} (Ωcm^2)	EI (%)	R_{tc} (Ωcm^2)	EI (%)	R_{tc} (Ωcm^2)	EI (%)	R_{tc} (Ωcm^2)	EI (%)
0	77.06	0	77.06	0	77.06	0	77.06	0	77.06	0
5	231	66.64	147.8	47.86	106.5	27.64	91.4	15.68	186.4	58.65
10	339.1	77.27	318.3	75.79	197.2	60.92	203.7	62.16	271.5	71.61
20	490.6	84.29	437.6	82.39	431.7	82.14	313.9	75.45	371.3	79.24
50	513.4	84.99	615.1	87.47	593.5	87.01	390.6	80.27	774.3	90.04
100	957.6	91.95	949.4	91.88	878.3	91.22	715.1	89.22	537.7	85.66

Se puede observar que los valores de la resistencia a la transferencia de carga (R_{TC}) incrementan proporcionalmente al aumento en la concentración del inhibidor orgánico (Figura 27), esto significa que el metal es menos corroído; es decir se protege mejor por la presencia del compuesto orgánico. En consecuencia, las eficiencias de inhibición aumentan. Se considera como mejor inhibidor al T-DHPMa con una eficiencia de inhibición del

91.9%. Cabe mencionar que hasta el momento no se tienen reportes en la literatura de compuestos del tipo T-DHPM sintetizados por catálisis homogénea y heterogénea que se hayan evaluado como inhibidores de la corrosión ácida de aceros.

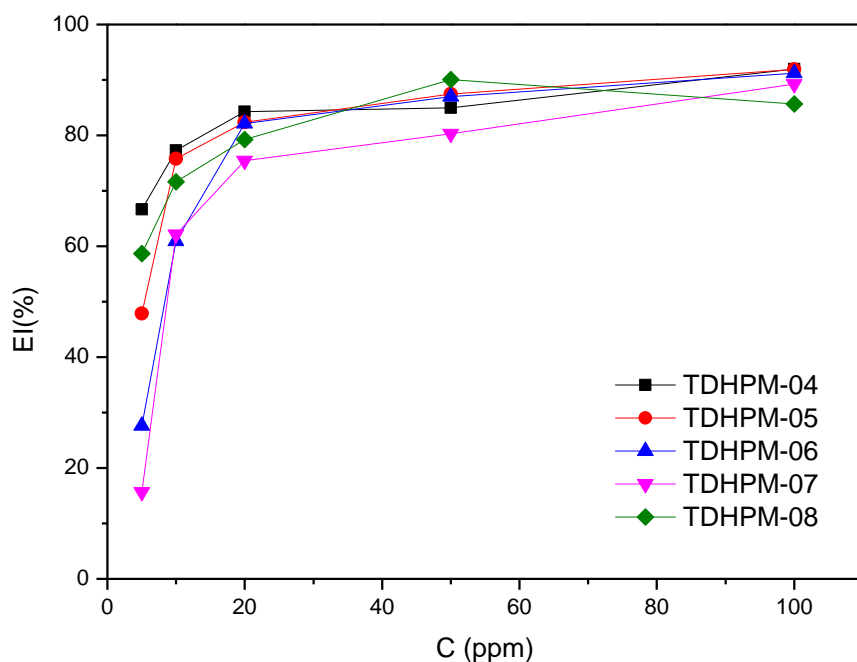


Figura 27. Variación de la eficiencia de inhibición en función de la concentración en el acero API 5L X52 inmerso en 1M de HCl.

5

CONCLUSIONES

Se sintetizó una hidrotalcita Cu/Al con estructura cristalina y propiedades texturales típicas de estos materiales.

La hidrotalcita Cu/Al seca y calcinada mostro actividad catalítica en la síntesis de *etil 4-(4-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-5-yl) metoxi) fenil)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-carboxilato (T-DHPM)*, mediante una reacción de tres componentes (MCR), de manera simple rápida y eficiente (Química “Click”), en condiciones amigables para el medio ambiente.

La hidrotalcita Cu/Al calcinada demostro ser mejor catalizador qur la hidrotalcita Cu/Al seca en la reacción Click- multicomponentes- CuAAC.

La hidrotalcita Cu/Al calcinada usada en la síntesis de T-DHPM se recuperó y reutilizó en un ciclo de reacción sin que se viera afectada en su estructura o significativamente en su composición manteniendo su actividad.

Con la hidrotalcita Cu/Al calcinada se obtuvieron los 5 compuestos de la familia T-DHPM mediante la reacción multicomponentes usando diferentes halógenos.

Los 5 compuestos de la familia T-DHPM se probaron como inhibidores de la corrosión de acero en condiciones ácidas con valores de inhibición superiores al 90%.

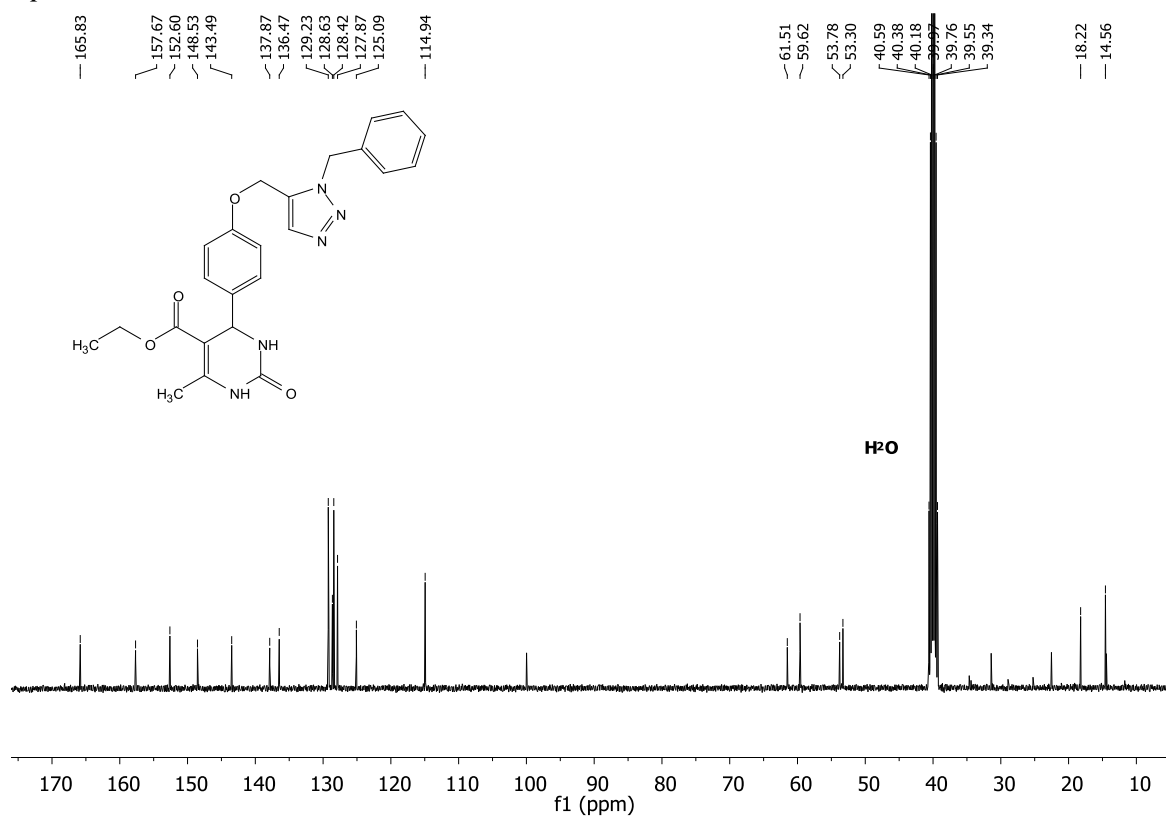
Los T-DHPM demostraron brindar buena protección contra la corrosión desde concentraciones bajas (20 ppm) y la presencia del halógeno no interfiere disminuyendo el proceso de corrosión.

ANEXOS

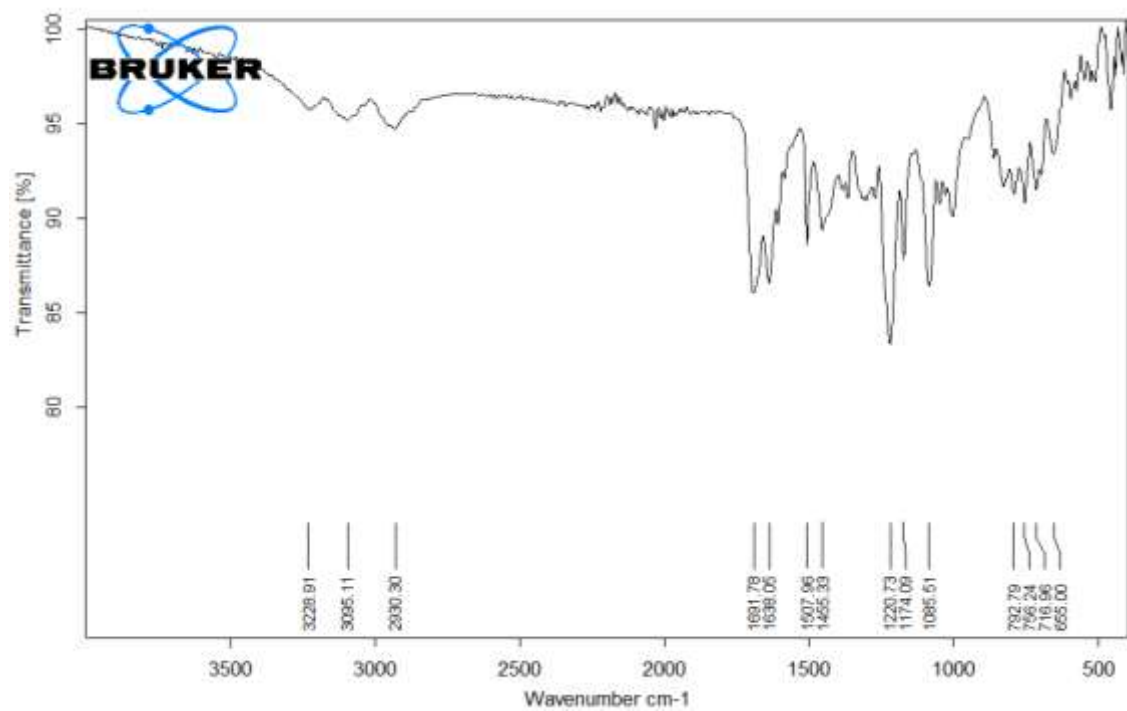
T-DHPMa

En un matraz de bola de 50 ml provisto de tapa y barra magnética se pesaron 314 mg (1mmol) de **(5)**, 78.012 mg (1.2 mmol) de azida de sodio, 151.8 mg (1.2 mmol) de cloruro de bencilo, 40 mg de HTC-I04 y 40 mg de ascorbato de sodio en 6 ml de etanol-agua (2:1, v/v). La reacción se llevó a cabo con agitación vigorosa constante a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) durante 24 horas. El sólido catalítico fue separado por centrifugación, lavado y secado a 100°C durante 24 horas. El disolvente orgánico se evaporó hasta sequedad, al residuo se le adicionaron 5 ml de agua y 5 ml de diclorometano. La fase acuosa se extrajo con diclorometano (3x5 ml). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro y se filtró sobre una cama de algodón. El disolvente orgánico se evaporó hasta sequedad y el producto se purificó por columna cromatográfica diclorometano-etanol (90:10 v/v); se obtuvieron 291.4 mg (65.19% rendimiento) de **T-DHPMa** como un sólido poroso de color amarillo/blanco, con punto de fusión: $80\text{--}84^{\circ}\text{C}$ [Lit. [72] p.f. $72\text{--}75^{\circ}\text{C}$].

Espectro de RMN de ^{13}C NMR



Espectro de Infrarrojo (IR)

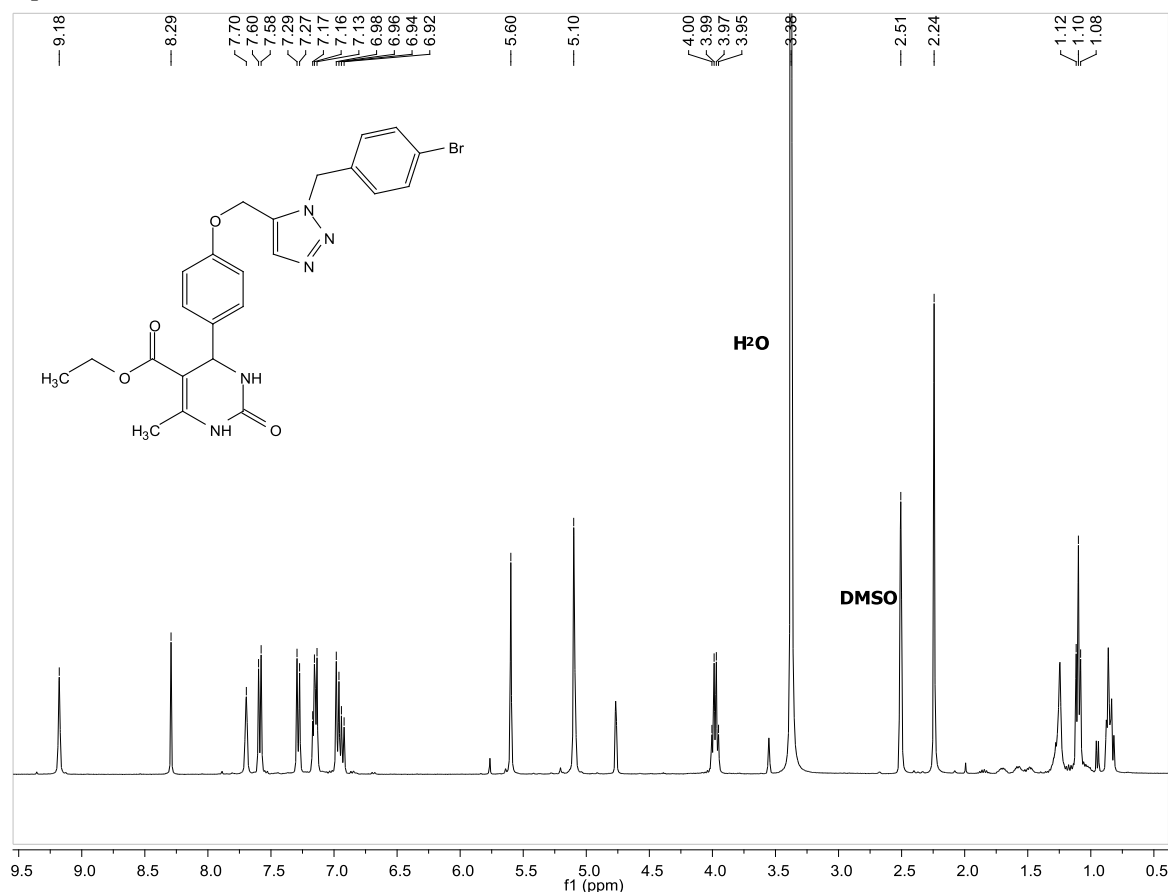


T-DHPMb

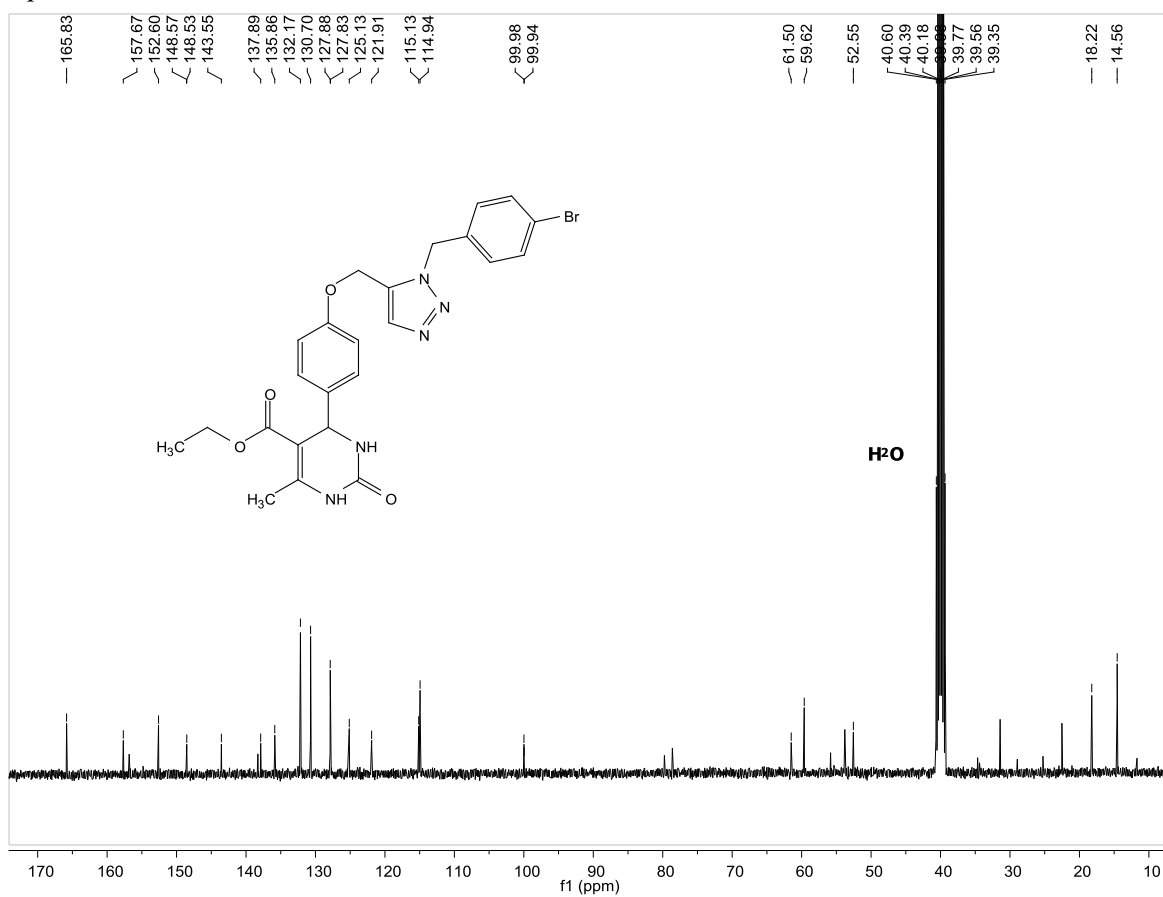
Síntesis

En un matraz de bola de 50 ml provisto de tapa y barra magnética se pesaron 314 mg (1mmol) de **(5)**, 78.012 mg (1.2 mmol) de azida de sodio, 299.916 mg (1.2 mmol) de bromuro de bromobencilo, 40 mg de HTC-I04 y 40 mg de ascorbato de sodio en 6 ml de etanol-agua (2:1, v/v). La reacción se llevó a cabo con agitación vigorosa constante a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) durante 24 horas. El sólido catalítico fue separado por centrifugación, lavado y secado a 100°C durante 24 horas. El disolvente orgánico se evaporó hasta sequedad, al residuo se le adicionaron 5 ml de agua y 5 ml de diclorometano. La fase acuosa se extrajo con diclorometano (3x5 ml). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro y se filtró sobre una cama de algodón. El disolvente orgánico se evaporó hasta sequedad y el producto se purificó por columna cromatográfica diclorometano-etanol (90:10 v/v); se obtuvieron 162 mg (30.81% rendimiento) de **T-DHPMb** como un sólido poroso de color amarillo/blanco, con punto de fusión: $147\text{--}150^{\circ}\text{C}$ [Lit. [72] m.p. $188\text{--}190^{\circ}\text{C}$].

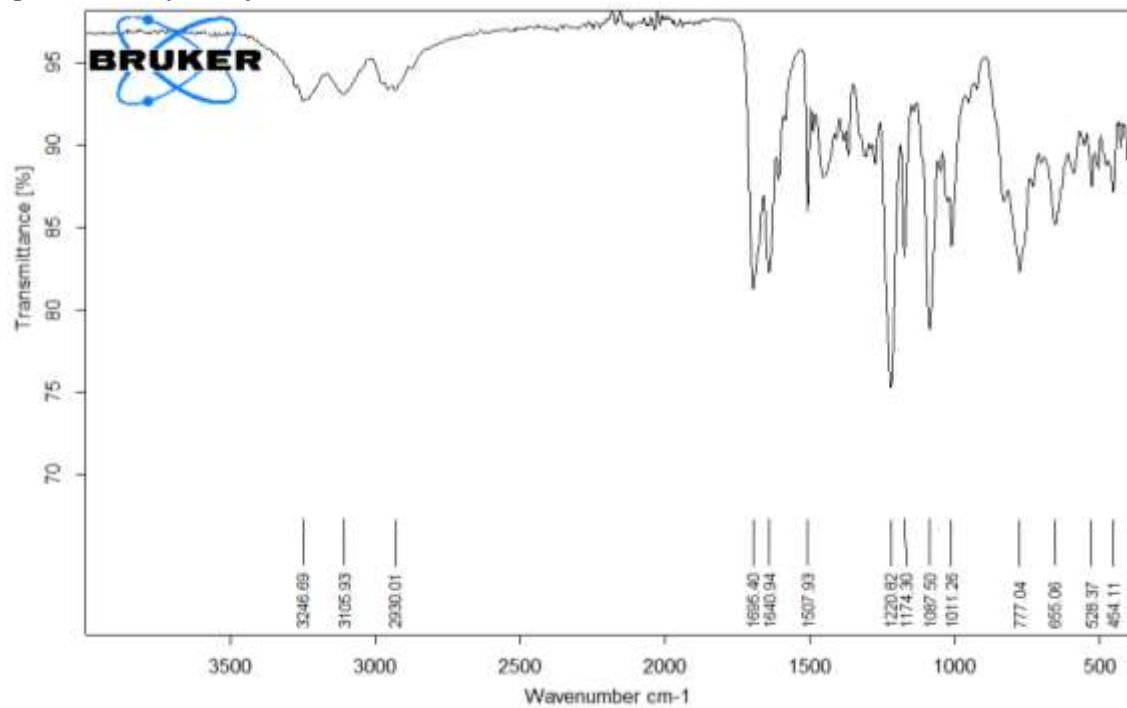
Espectro de RMN de ^1H



Espectro de RMN de ^{13}C NMR



Espectro de Infrarrojo (IR)

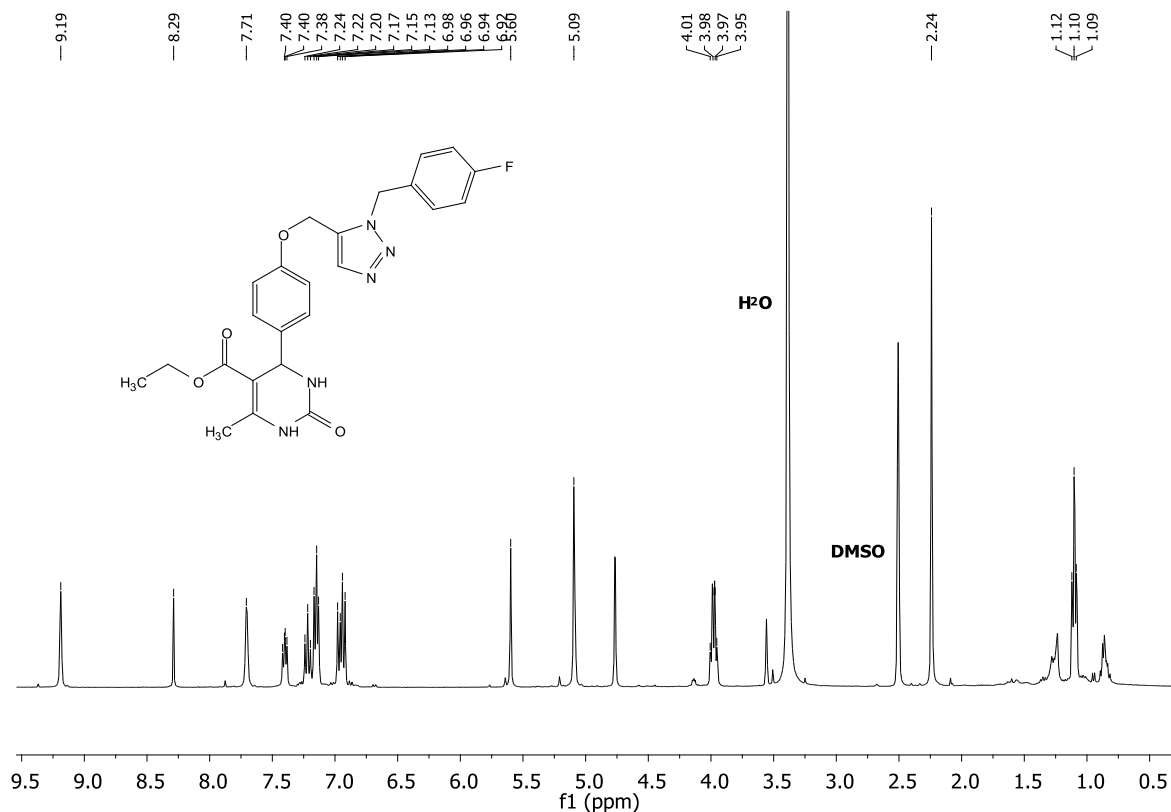


T-DHPMc

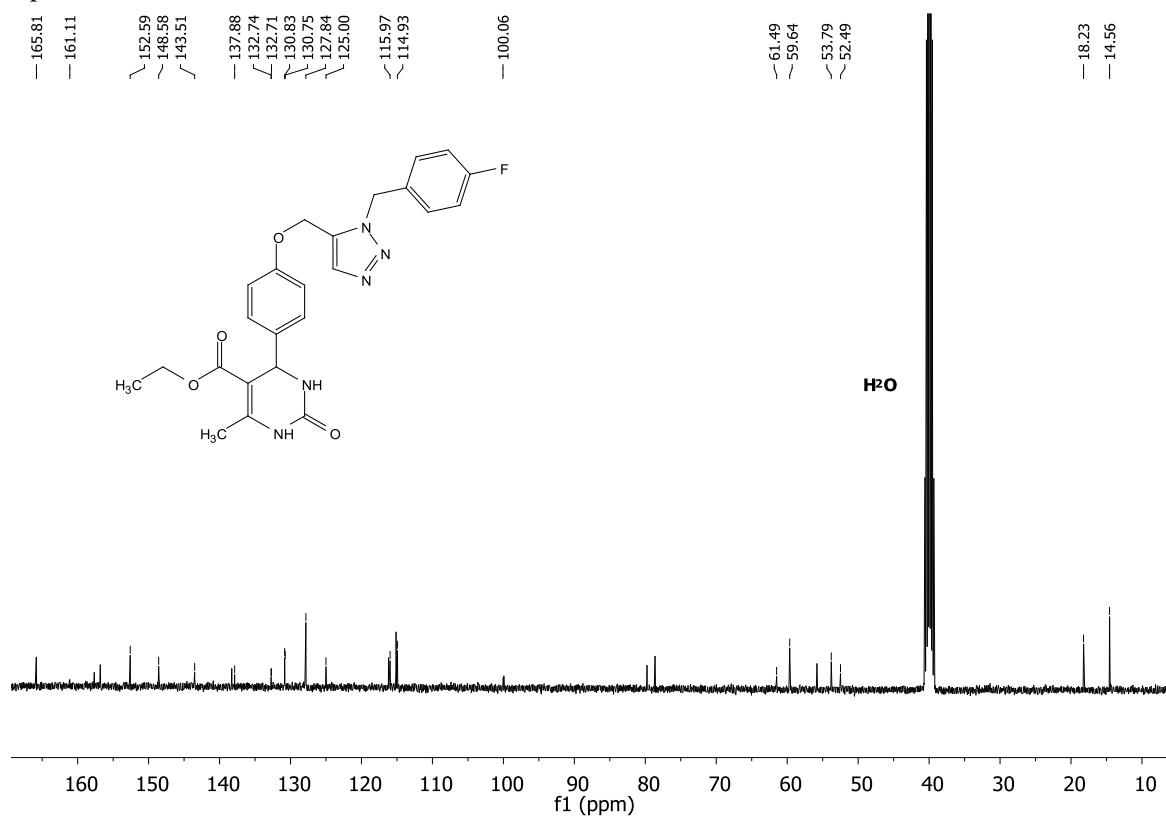
Síntesis

En un matraz de bola de 50 ml provisto de tapa y barra magnética se pesaron 314 mg (1mmol) de (**5**), 78.012 mg (1.2 mmol) de azida de sodio, 173.484 mg (1.2 mmol) de cloruro de fluorobencilo, 40 mg de HTC-I04 y 40 mg de ascorbato de sodio en 6 ml de etanol-agua (2:1, v/v). La reacción se llevó a cabo con agitación vigorosa constante a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) durante 24 horas. El sólido catalítico fue separado por centrifugación, lavado y secado a 100°C durante 24 horas. El disolvente orgánico se evaporó hasta sequedad, al residuo se le adicionaron 5 ml de agua y 5 ml de diclorometano. La fase acuosa se extrajo con diclorometano (3x5 ml). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro y se filtró sobre una cama de algodón. El disolvente orgánico se evaporó hasta sequedad y el producto se purificó por columna cromatográfica diclorometano-etanol (90:10 v/v); se obtuvieron 166 mg (35.68% rendimiento) de **T-DHPMc** como un sólido poroso de color amarillo/blanco, con punto de fusión: $65\text{--}67^{\circ}\text{C}$ [Lit. [72] m.p. $77\text{--}80^{\circ}\text{C}$].

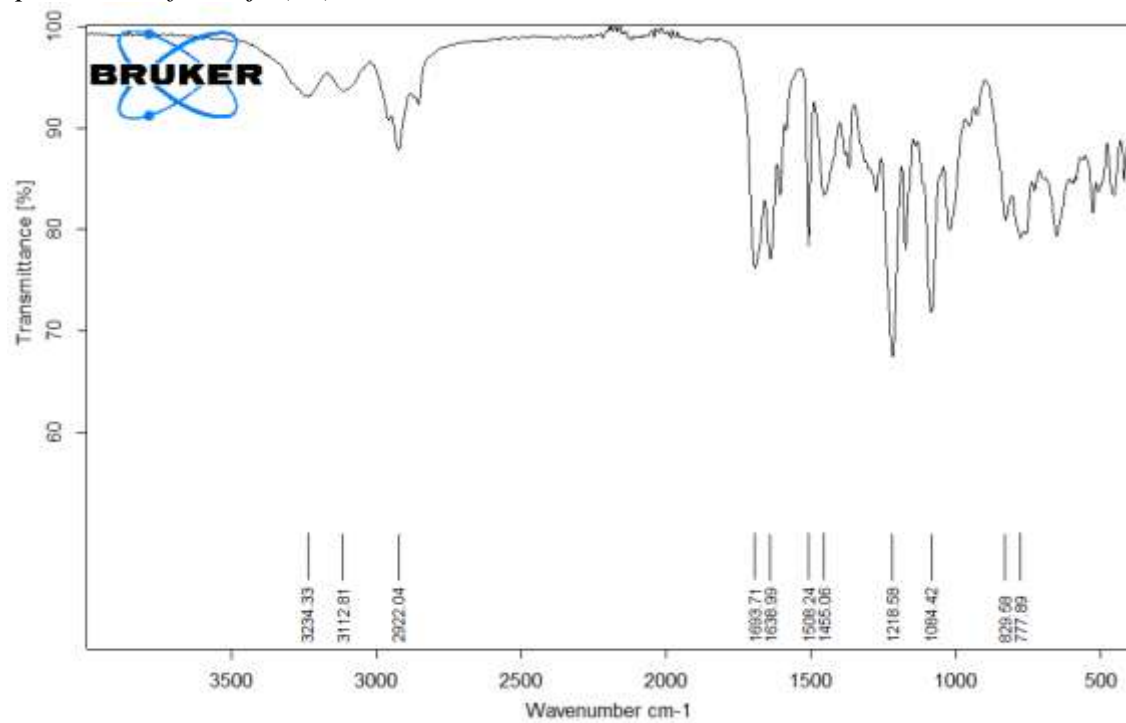
Espectro de RMN de ^1H



Espectro de RMN de ^{13}C NMR



Espectro de Infrarrojo (IR)

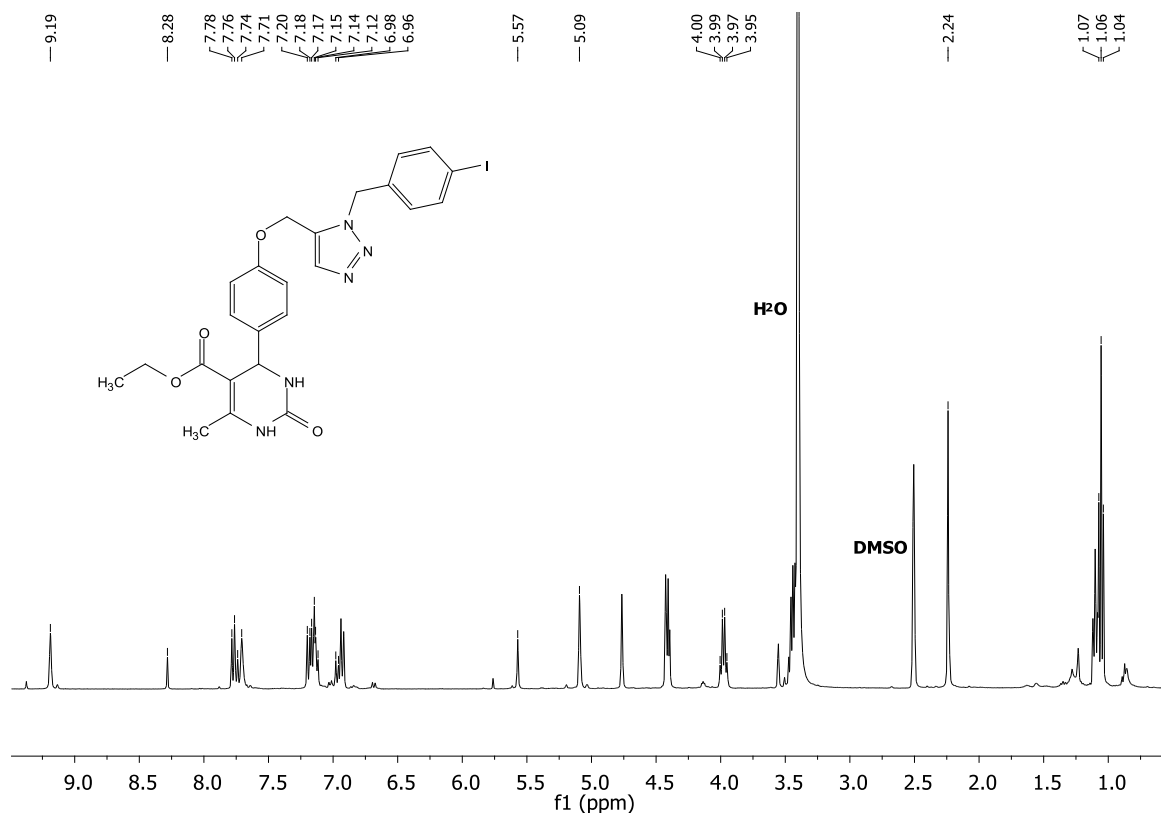


T-DHPMd

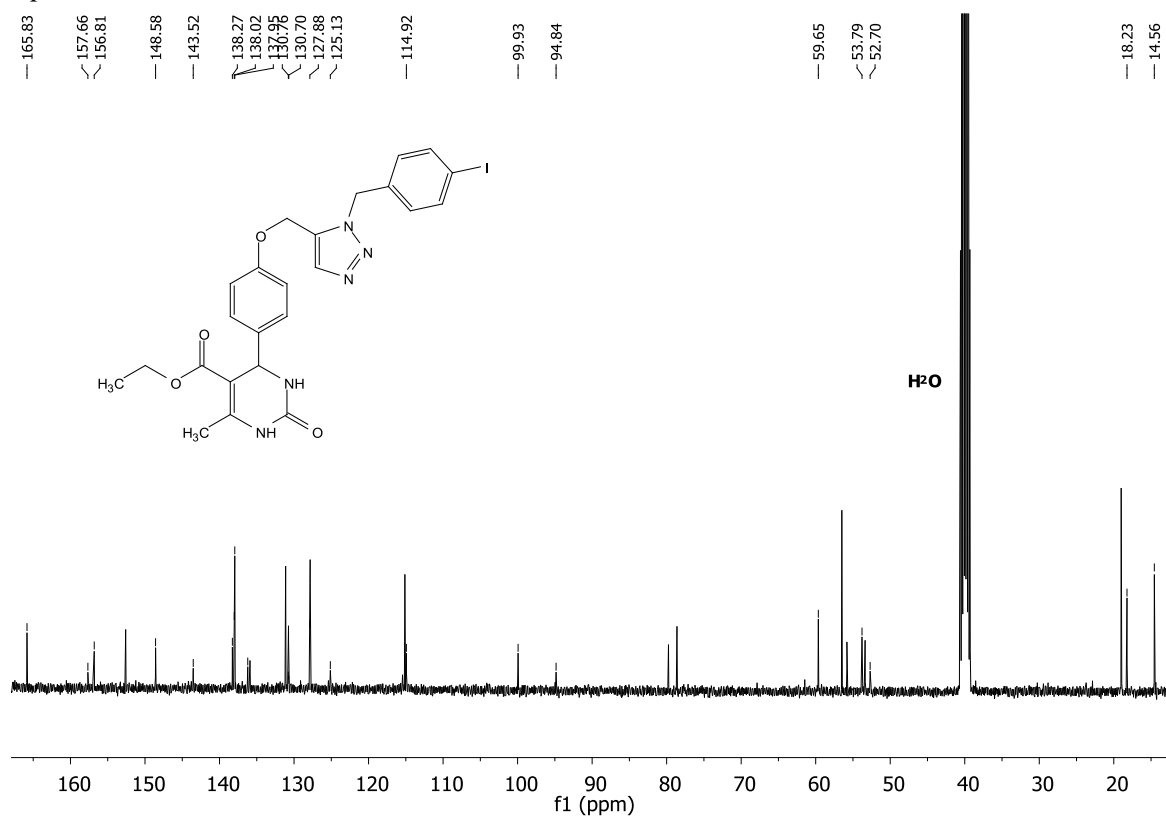
Síntesis

En un matraz de bola de 50 ml provisto de tapa y barra magnética se pesaron 314 mg (1mmol) de **(5)**, 78.012 mg (1.2 mmol) de azida de sodio, 356.316 mg (1.2 mmol) de bromuro de yodobencilo, 40 mg de HTC-I04 y 40 mg de ascorbato de sodio en 6 ml de etanol-agua (2:1, v/v). La reacción se llevó a cabo con agitación vigorosa constante a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) durante 24 horas. El sólido catalítico fue separado por centrifugación, lavado y secado a 100°C durante 24 horas. El disolvente orgánico se evaporó hasta sequedad, al residuo se le adicionaron 5 ml de agua y 5 ml de diclorometano. La fase acuosa se extrajo con diclorometano (3x5 ml). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro y se filtró sobre una cama de algodón. El disolvente orgánico se evaporó hasta sequedad y el producto se purificó por columna cromatográfica diclorometano-etanol (90:10 v/v); se obtuvieron 103.5 mg (18.05% rendimiento) de **T-DHPMd** como un semi-sólido chicloso (“foam”) de color magenta, con punto de fusión: $135\text{--}138^{\circ}\text{C}$ [Lit. [72] m.p. $208\text{--}210^{\circ}\text{C}$].

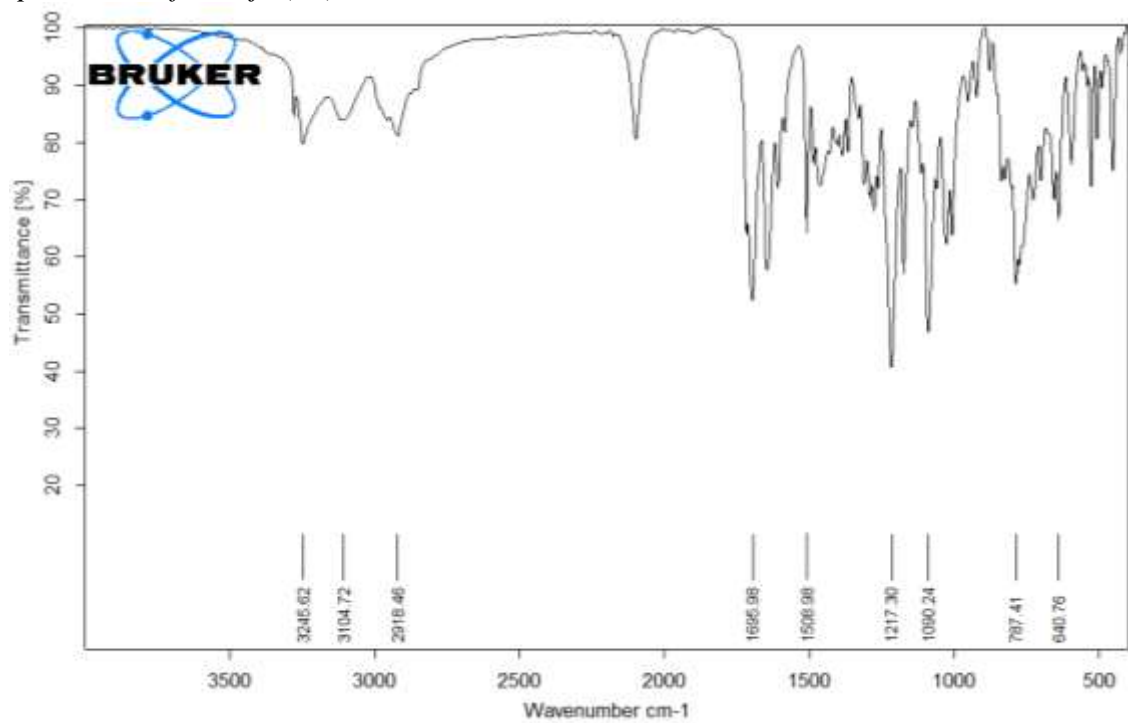
Espectro de RMN de ^1H



Espectro de RMN de ^{13}C NMR



Espectro de Infrarrojo (IR)

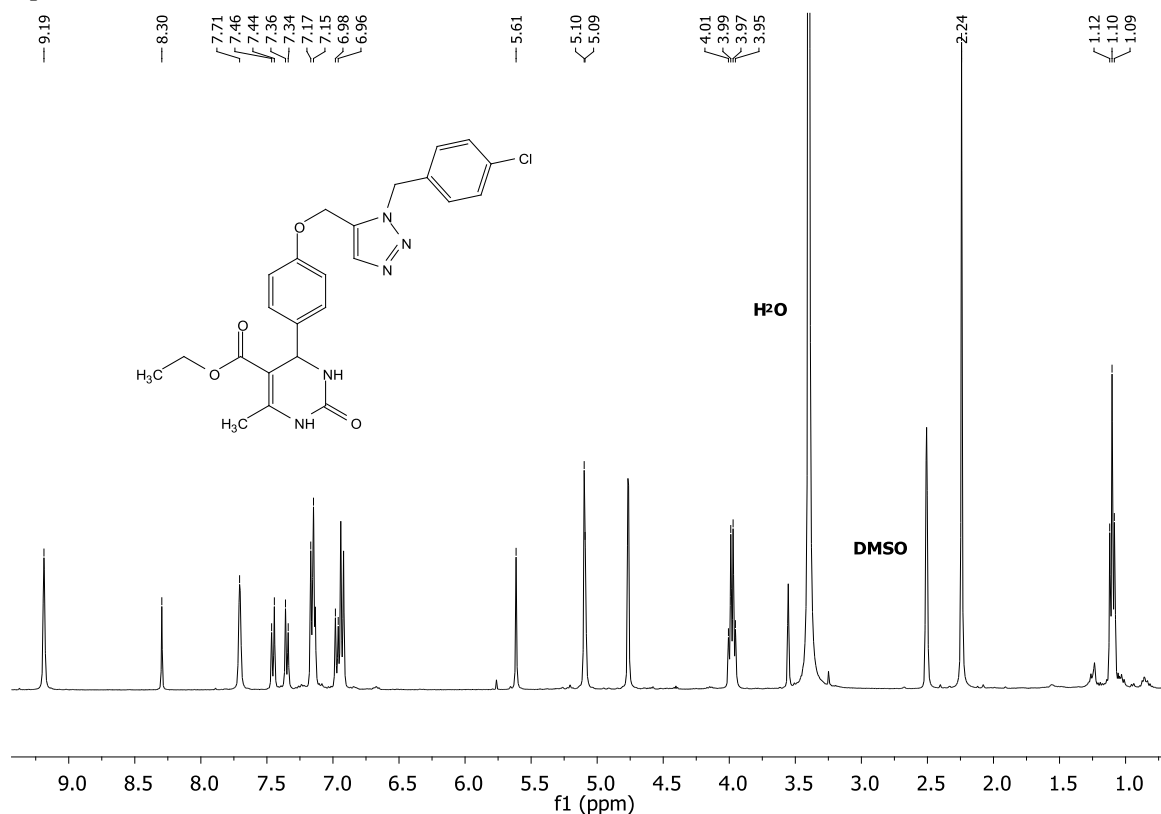


T-DHPMe

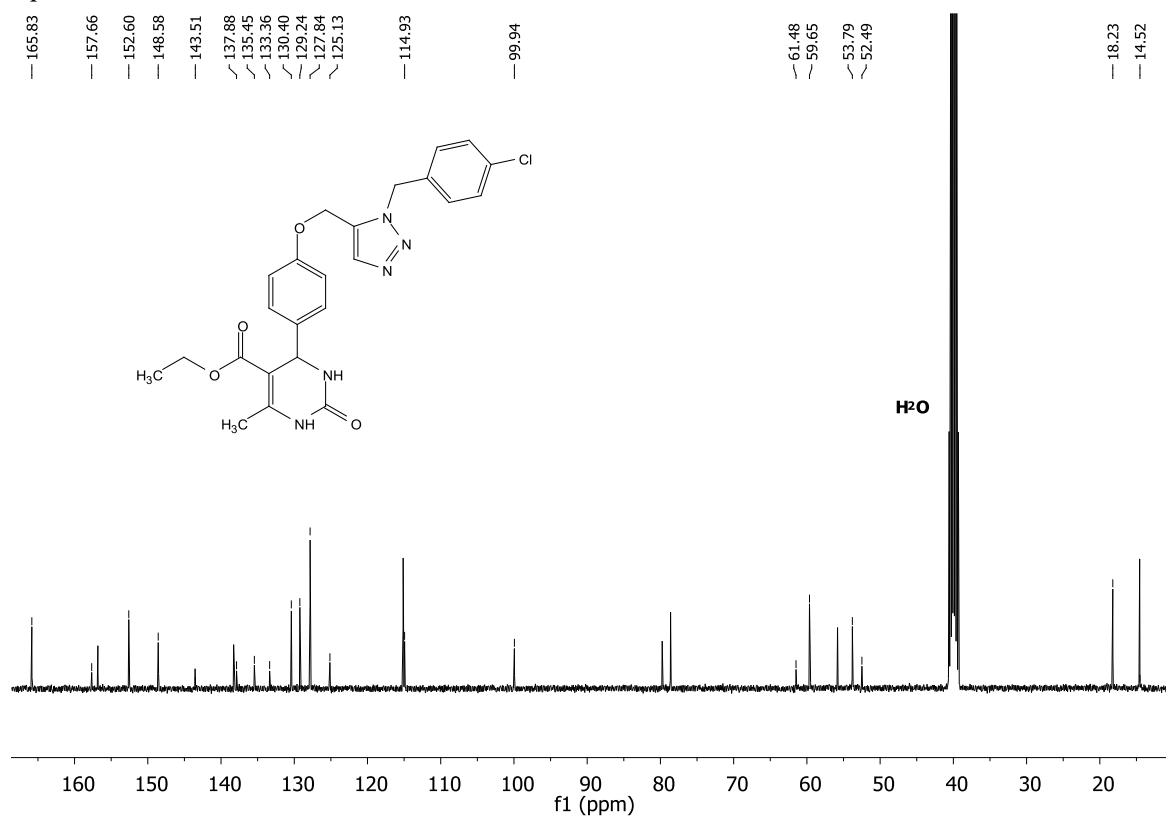
Síntesis

En un matraz de bola de 50 ml provisto de tapa y barra magnética se pesaron 314 mg (1mmol) de **(5)**, 78.012 mg (1.2 mmol) de azida de sodio, 193.2 mg (1.2 mmol) de cloruro de clorobencilo, 40 mg de HTC-I04 y 40 mg de ascorbato de sodio en 6 ml de etanol-agua (2:1, v/v). La reacción se llevó a cabo con agitación vigorosa constante a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) durante 24 horas. El sólido catalítico fue separado por centrifugación, lavado y secado a 100°C durante 24 horas. El disolvente orgánico se evaporó hasta sequedad, al residuo se le adicionaron 5 ml de agua y 5 ml de diclorometano. La fase acuosa se extrajo con diclorometano (3x5 ml). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro y se filtró sobre una cama de algodón. El disolvente orgánico se evaporó hasta sequedad y el producto se purificó por columna cromatográfica diclorometano-etanol (90:10 v/v); se obtuvieron 203 mg (42.19% rendimiento) de **T-DHPMe** como un sólido poroso de color amarillo/blanco, con punto de fusión: $90\text{--}95^{\circ}\text{C}$ [Lit. [72] m.p. $157\text{--}158^{\circ}\text{C}$].

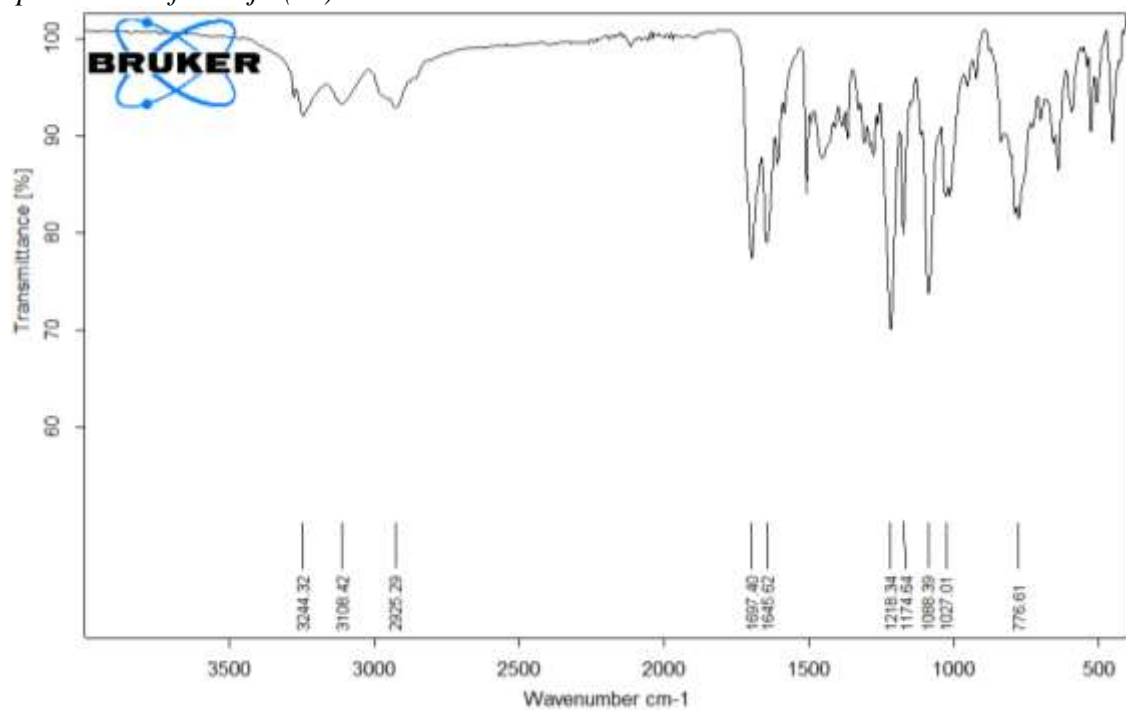
Espectro de RMN de ^1H



Espectro de RMN de ^{13}C NMR



Espectro de Infrarrojo (IR)



ANEXO 2

Trabajo presentado en el 51° Congreso Mexicano de Química-35° Congreso Nacional de Educación Química

Hidrotalcita Cu/Al calcinada como catalizador en la obtención de Triazol-Dihidropirimidinonas (T-DHPM), Itzel Guadalupe López Álvarez, Guillermo Enrique Negrón Silva, Deyanira Ángeles Beltrán y Leticia Lomas Romero, Hidalgo, 2016.



SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

"La química nos une."

otorga el presente

Reconocimiento

L.Q.P. Itzel Guadalupe López Álvarez, Dr. Guillermo Negrón Silva, Dra. Deyanira Ángeles Beltrán,
Dra. Leticia Lomas Romero,

por su participación presentando el Trabajo Profesional en Modalidad Oral titulado

Hidrotalcita Cu/Al calcinada como catalizador en la obtención de Triazol-Dihidropirimidinona (T-DHPM).

QMAT-P7-O

en el marco de las actividades del

51° Congreso Mexicano de Química

35° Congreso Nacional de Educación Química

Pachuca de Soto, Hidalgo, México.

28 de Septiembre a 1 de Octubre de 2016


Dr. Benjamín Velasco Rojas
Presidente Nacional
Sociedad Química de México, A.C.


Dra. María del Jesús Rosales Hues
Presidente de Congreso
Sociedad Química de México, A.C.


Dr. Amador Rafael Tapia Benavides
Presidente Local de Congreso, 2016
UAEH

Trabajo presentado en el III Simposio de Nanotecnología y Calidad Ambiental y III Coloquio del Posgrado en Ciencias e Ingeniería

Síntesis de hidrotalcitas Cu/Al calcinadas y su evaluación catalítica en la obtención de Triazol-Dihidropirimidinonas T-DHPM, Itzel Guadalupe López Álvarez, Guillermo Enrique Negrón Silva¹ y Deyanira Ángeles Beltrán, Ciudad de México, 2016.



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

Otorga el presente
Reconocimiento

a: **Itzel Guadalupe López Álvarez**

Por la presentación del trabajo

Síntesis de hidrotalcitas calcinadas Cu/Al y su evaluación catalítica en la obtención de Triazol-Dihidropirimidinonas (T-DHPM),

durante el III Simposio Internacional en Nanotecnología y Calidad Ambiental y III Coloquio del Posgrado en Ciencias e Ingeniería.

23 - 25 de noviembre de 2016.

Dr. Mario Alberto Romero Romo
Coordinador
Divisional de Investigación y Posgrado

Dra. Violeta Múgica Álvarez
Responsable
Red de Nanotecnología y Calidad Ambiental

Dra. Julia Aguilar Pliego
Presidente
Academia de catalisis AC

BIBLIOGRAFIA

- [1] Aguilar R. G., Fundamentos de Catálisis Heterogénea., Serie Científica 3, México D.F., (1998).
- [2] Fogler S., Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas., Pearson Educación de México., México, (2001).
- [3] Frondel C., *American Mineralogist*, 26(5), 295, (1941).
- [4] Manasse E., *Atti della Società Toscana di Scienze Naturali*, 24, 92, (1915).
- [5] Feitnech W., *Helvetica Chimica Acta*, 25, 555, (1942).
- [6] Feitnech W. y Gerber M., *Helvetica Chimica Acta*, 25, 131, (1942).
- [7] Ross G. J. y Kodama H., *American Mineralogist*, 52, 1036, (1967).
- [8] Taylor H. F. W., Crystal structures of some double hydroxide minerals, *Mineralogical Magazine*, 39(304), 377-389, (1973).
- [9] Ingram L., Taylor H. F. W., *Mineralogical Magazine*, 36, 465, (1967).
- [10] Van Oosterwyck-Gastuche M. C, Brown G. y Mortland M. M., *Clay Minerals*, 7, 177, (1967).
- [11] Brown G. y Van Oosterwyck-Gastuche M. C., *Clay Minerals*, 7, 193, (1967).
- [12] Cavani F., Trifiro F. y Vaccari A., Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications, *Catalysis Today*, 11, 173-301, (1991).
- [13] Ocaña Z. M. A., Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catálisis básica, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química. Madrid, (2005).
- [14] Alexandre A., Medina F., Salagre P., Correig X. y Sueiras J. E., Preparation and Study of Cu-Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors, *Chemistry of Materials*, 11, 939-948, (1999).

- [15] Reichle W. T., Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals, *Journal of Catalysis*, 94, (2), 547–557, (1985).
- [16] Lwin Y., Yarmo M. A., Yaakob Z., Mohamad A. B. y Wan Daud W. R., Synthesis and characterization of Cu–Al layered double hydroxides, *Materials Research Bulletin*, 36, 193–198, (2001).
- [17] Debecker D. P., Gaigneaux E. M. y Busca G., Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis, *Chemistry A European Journal*, 15, 3920–3935, (2009).
- [18] Miyata S., Kumura T., Hattori H., Tanabe K., *Nippon Kagaku Zasshi*, 92, 514, (1971).
- [19] Brown G., Gastuche M. C., Mixed Magnesium-Aluminium Hydroxides II. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compounds, *Clay Minerals*, 7, 193-201, (1967).
- [20] Bröcker F. J., Kainer L., Patente Alemana, 2, 024, 282 (1970) a BASF AG.
- [21] Rives V., Layered Double Hydroxides: Present and Future, *Applied Clay Science*, 22, 75-76, (2002).
- [22] López E., García M., Montoya J. A., Acosta D. R., Abasolo J. A. y Schifter I, Structural characterization of synthetic Hydrotalcite – like $[Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2] (CO_3)_{x/2} \bullet mH_2O$, *Langmuir*, 13, 4748-4753, (1997).
- [23] Legrand, L., Abdelmoula M., Géhin A., Chausé A. y Génin J. M. R., Electrochemical formation of a new Fe(II)-Fe(III) hydroxy-carbonate green rust: characterisation and morphology, *Electrochimica Acta*, 46, 1815-1822, (2001).
- [24] Bookin A. S. y Drits V. A., Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible polytypes and their diffraction features, *Clays and Clay Minerals*, 41, 551-557, (1993).
- [25] Bookin A. S., Cherkashin V. I. y Drits V. A., Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals II. Determination of the polytypes of experimentally studied varieties, *Clays and Clay Minerals*, 41, 558-564, (1993).

- [26] Lwin Y. y Abdullah F., High temperature adsorption of carbon dioxide on Cu–Al hydrotalcite-derived mixed oxides: kinetics and equilibria by thermogravimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97, 885–889, **(2009)**.
- [27] Thao N. y Huyen L. T., Catalytic oxidation of styrene over Cu-doped hydrotalcites, *Chemical Engineering Journal*, 279, 840–850, **(2015)**.
- [28] Alexandre A., Medina F., Salagre P., Correig X. y Sueiras J. E., Preparation and Activity of Cu–Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors, *Chemical Materials*, 11, 939-948, **(1999)**.
- [29] Lakshmi M., Neelima B. y Venkat Ch., A recyclable protocol for aza-Michael addition of amines to α , β -unsaturated compounds using Cu-Al hydrotalcite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 241, 147–150, **(2005)**.
- [30] Valencia R., Tirado J. A., Sotelo R., Trejo F. y Lartundo L., Synthesis of 1,2-propanediol through glycerol hydrogenolysis on Cu–Al mixed oxides, *Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis*, 116, 205–222, **(2015)**.
- [31] Zhou S., Gu Ch., Qian Z., Xu J. y Xia Ch., The activity and selectivity of catalytic peroxide oxidation of chlorophenols over Cu–Al hydrotalcite/clay composite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 357, 447–452, **(2011)**.
- [32] Li D., Cai Y., Ding Y., Li R., Lu M. y Jiang L., Layered double hydroxides as precursors of Cu catalysts for hydrogen production by water-gas shift reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 10016-10025, **(2015)**.
- [33] Huisgen R., "Centenary Lecture 1,3-Dipolar Cycloadditions", *Proceedings of the Chemical Society of London*, 357–396, **(1961)**.
- [34] Rostovtsev V., Green L., Fokin V. y Sharpless K. B., A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes, *Angewandte Chemie International Edition*, 41(14), 2596-2599, **(2002)**.
- [35] Dömling A., Recent advances in isocyanide-based multicomponent chemistry, *Organic Chemistry Highlights*, 6, 306-313, **(2004)**.

- [36] Ugi I., Dömling A. y Hörl W., Multicomponent reactions in organic chemistry, *Endeavour*, 18(3), 115-122, (1994).
- [37] Weber L., Illgen K. y Almstetter M., Discovery of new multi component reactions with combinatorial methods, *Synlett*, 3, 366-374, (1999).
- [38] Dömling A. y Ugi I., Multicomponent Reactions with Isocyanides, *Angewandte Chemie International Edition*, 39(18), 3168-3210, (2000).
- [39] Ganem B., Strategies for Innovation in Multicomponent Reaction Design, *Accounts of Chemical Research*, 42(3), 463-472, (2009).
- [40] Kappe C. O., Recent Advances in the Biginelli Dihydropyrimidine Synthesis. New Tricks from an Old Dog, *Accounts of Chemical Research*, 33(12), 879-888, (2000).
- [41] Kappe C. O. y Stadler A., The Biginelli Dihydropyrimidine Synthesis, *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc., (2004)
- [42] Bose A. K., Manhas M., Pednekar S., Ganguly S., Dang H., He W. y Mandadi A., Large scale Biginelli reaction via water-based biphasic media: A green chemistry strategy, *Tetrahedron Letters*, 46(11), 1901-1903, (2005).
- [43] Ma Y., Qian Ch., Wang L. y Yang M., Lanthanide Triflate Catalyzed Biginelli Reaction. One-Pot Synthesis of Dihydropyrimidinones under Solvent-Free Conditions, *The Journal of Organic Chemistry*, 65(12), 3864-3868, (2000).
- [44] Paraskar A. S., Dewkar G.K. y Sudalai A., Cu(OTf)₂: a reusable catalyst for high-yield synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones, *Tetrahedron Letters*, 44(16), 3305-3308, (2003).
- [45] Bigi F., Carloni S., Frullanti B., Maggi R. y Sartori G., A revision of the biginelli reaction under solid acid catalysis. Solvent-free synthesis of dihydropyrimidines over montmorillonite KSF, *Tetrahedron Letters*, 40(17), 3465-3468, (1999).
- [46] Beltrán D. A., Romero L. L., Corona V. L., Zamora E. G. y Silva G. N., Sulfated zirconia-catalyzed synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones (DHPMs) under solventless conditions: Competitive multicomponent Biginelli vs. Hantzsch reactions, *Molecules*, 11(10), 731-738, (2006).

- [47] Hegedüs A., Hell Z. y Víggh I., Convenient one-pot heterogeneous catalytic method for the preparation of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones, *Synthetic Communications*, 36(1), 129-136, (2006).
- [48] Agalave S. G., Maujan S. R. y Pore V. S., Click Chemistry: 1,2,3-Triazoles as Pharmacophores, *Chemistry An Asian Journal*, 6(10), 2696-2718, (2011).
- [49] Ganesh A., Potential biological activity of 1,4-sustituted-1H-[1,2,3] triazoles, *International Journal of Chemical Sciences*, 11(1), 573-578, (2013).
- [50] Sandhu S. y Sandhu J.S., Past, present and future of the Biginelli reaction: a critical perspective, *Arkivoc*, 2012(1), 66-133, (2012).
- [51] Hein J. E. y Fokin V.V., Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: New reactivity of copper(i) acetylides, *Chemical Society Reviews*, 39(4), 1302-1315, (2010).
- [52] Tornøe C. W., Christensen C. y Meldal M., Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides, *Journal of Organic Chemistry*, 67, 3057-3064, (2002).
- [53] Kolb H.C., Finn M.G. y Sharpless K.B., Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions, *Angewandte Chemie International Edition*, 40(11), 2004-2021, (2001).
- [54] Rostovtsev V. V., Green L. G., Fokin V. V. y Sharpless K. B., A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes, *Angewandte Chemie International Edition*, 41(14), 2596-2599, (2002).
- [55] Feldman A. K., Colasson B. y Fokin V. V., One-Pot Synthesis of 1,4-Disubstituted 1,2,3-Triazoles from InSitu Generated Azides, *Organic Letters*, 6, 3897-3899, (2004).
- [56] Agalave S. G., Maujan S. R. y Pore V. S., Click chemistry: 1,2,3-triazoles as pharmacophores, *Chemistry An Asian Journal*, 6(10), 2696-2718, (2011).
- [57] Pore V.S., Aher N. G., Kumarb M. y Shukla P. K., Design and synthesis of fluconazole/bile acid conjugate using click reaction, *Tetrahedron*, 62(48), 11178-11186, (2006).

- [58] Xu, S., Zhuang X., Pan X., Zhang Z., Duan L., Liu Y., Zhang L., Ren X. y Ding K., 1-Phenyl-4-benzoyl-1H-1,2,3-triazoles as Orally Bioavailable Transcriptional Function Suppressors of Estrogen-Related Receptor α , *Journal of Medicinal Chemistry*, 56(11), 4631-4640, (2013).
- [59] Elayadi H., Smietana M., Vasseur J. J., Balzarini J. y Lazrek1 H. B., Synthesis of 1,2,3-triazolyl nucleoside analogs as potential antiinfluenza A (H3N2 subtype) virus agents, *Archiv der Pharmazie*, 347(2), 134-141, (2014).
- [60] Negrón G., Soto L., Guerra A., Lomas L. y Méndez J., Preparación de Hidrotalcitas Mediante Radiación de Microondas. Evaluación de la Actividad Catalítica, *Revista de la Sociedad Química de México (Actualmente J.M.C.S.)*, 44, 251, (2000).
- [61] Negrón G., Guerra N., Lomas L., Gaviño R. y Cárdenas J., Calcined Mg-Al Hydrotalcites Catalyst in the Regioselective Synthesis of Silylated Vicinal Azidohydrines, *Arkivoc*, 2003(xi), 179-184, (2003).
- [62] Cárdenas J., Serna J. M., Sánchez E., Gaviño R., Lomas L., Guerra N., Negrón G., The First Example of Macrolactonization of ω -Hydroxy Acids Catalized by Calcined Mg-Al Hydrotalcite, *Arkivoc*, 2005(vi), 428-435, (2005).
- [63] Serna J. M., Sánchez E., Velázquez R., Bernal J., Ríos E. G., Gaviño R., Silva G. N. y Cárdenas J., Highly efficient macrolactonization of ω -hydroxy acids using benzotriazole esters: Synthesis of Sansalvamide, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 8, 4940-4948, (2010).
- [64] Navarro N. G., Grijalva L. P., Beltrán D. A., Silva G. N., Romero L. L., Zamora E. G., Ramírez R. G. y Bolaños J. N., Synthesis of New Pentacyclo [5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}] undecane-8,11-dione (PCU) Cyanosilylated Derivatives Using Sulphated Zirconia and Hydrotalcite as Catalysts in Microwave-Assisted Reactions under Solvent Free Conditions, *Molecules*, 16, 6561-6576, (2011).
- [65] Gonzalez D. C., Silva G. N., Beltrán D. A., Pardavé M. P., Romo M. R. y Chavarín J. U., Hydrotalcites-Catalyzed and Microwave-Assisted Synthesis of 2-(benzylthio)1Hbenzy[d]imidazole (2-BZMBI). Kinetic Study by Means of Polarization Plots, *ECS Transactions*, 36 (1) 197-205, (2011).

- [66] Serna J. M., Vasconcelos M. J., Ríos E. G., Cruz A., Beltrán D. A., Romero L. L., Silva G. N. y Cárdenas J., Efficient Activity of Magnesium/Aluminium Hydrotalcite in the Synthesis of Amides, *Royal Society of Chemistry Advances*, 3, 23046-23050, **(2013)**.
- [67] Gonzalez D. C., Olvera R. G., Beltrán D. A., Silva G. N. y Santillán R., The Activity of Mg/Al reconstructed Hydrotalcites in the Microwave-Assisted Synthesis of 2-Mercaptobenzimidazole and its Alkylated Derivatives, *Synthesis*, 45, 3281–3287, **(2013)**.
- [68] Olvera R. G., Vázquez A. E., Silva G. N., Pardavé M. P., Romo M. R. y Santillán R., Multicomponent Click Synthesis of New 1,2,3-Triazole Derivatives of Pyrimidine Nucleobases: Promising Acidic Corrosion Inhibitors for Steel, *Molecules*, 18, 15064-15079, **(2013)**.
- [69] Silva G. N., Olvera R. G., Beltrán D. A., Carmona N. M., Vázquez A. E., Pardavé M. P., Romo M. R. y Santillán R., Synthesis of New 1,2,3-Triazole Derivatives of Uracil and Thymine with Potential Inhibitory Activity against Acidic Corrosion of Steels, *Molecules*, 18, 4613-4627, **(2013)**.
- [70] Vázquez A. E., Silva G. N., Olvera R. G., Beltrán D.A., Hernández H. H., Romo M. R. y Pardavé M. P., Mild steel corrosion inhibition in HCl by di-alkyl and di-1,2,3-triazole derivatives of uracil and thymine, *Materials Chemistry and Physics*, 145, 407-417, **(2014)**.
- [71] González D. C., Olvera R. G., Silva G. N., Romero L. L., Carrillo A. G., Pardavé M. P., Romo M. R., Santillán R. y Chavarín J. U., One-pot Three-Component Synthesis of New Mono- and Bis-1,2,3-Triazole Derivatives of 2-Benzimidazolethiol with a Promising Inhibitory Activity against Acidic Corrosion of Steel, *Synthesis*, 46, 1217-1223, **(2014)**.
- [72] Olvera R. G., Rodríguez V. R., Silva G. N., Vázquez A. E., Gómez F. R. y Santillan R., Multicomponent Synthesis and Evaluation of New 1,2,3-Triazole Derivatives of Dihydropyrimidinones as Acidic Corrosion Inhibitors for Steel, *Molecules*, 21, 250, **(2016)**.
- [73] Gómez de León H. F. C., Alcaraz L. D. J., Manual Básico de Corrosión para Ingenieros, Universidad de Murcia, 13-14, **(2004)**.
- [74] Vazquez A. E., Inhibidores orgánicos bifuncionales de la corrosión en medio acido de aceros. Mecanismo y cinética, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, 21, **(2013)**.

[75] Ashassi H., Seifzadeh D. y Hosseini M.G., EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution, *Corrosion Science*, 50, 3363–3370, **(2008)**.

[76] González F.J.A., Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión, Consejo superior de investigaciones científicas, Centro nacional de investigaciones metalúrgicas, Madrid, 559-568, **(1984)**.